



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. JEREMY MASCARADE

le mardi 21 avril 2015

Titre :

ETUDE PHENOMENOLOGIQUE ET MODELISATION D'UN REACTEUR
CATALYTIQUE A MEMBRANE POUR LA VALORISATION D'EAU
TRITIEE

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. XAVIER JOULIA

MME XUAN MI MEYER

Rapporteurs :

M. JEAN TOUTAIN, INP BORDEAUX

Mme PIERRETTE GUICHARDON, ECOLE CENTRALE DE MARSEILLE

Membre(s) du jury :

Mme PIERRETTE GUICHARDON, ECOLE CENTRALE DE MARSEILLE, Président

M. CHRISTOPHE LAQUERBE, CEA VALDUC, Membre

Mme KARINE LIGER, CEA CADARACHE, Membre

Mme XUAN MI MEYER, INP TOULOUSE, Membre

M. XAVIER JOULIA, INP TOULOUSE, Membre

À la mémoire de ma grand-mère,

À ma mère,

À mon père.

Remerciements

Puisqu'il m'en est laissé la liberté, je tiens à laisser quelques lignes afin d'exprimer toute ma gratitude à celles et ceux qui ont participé, de près ou de loin, à cette grande et inoubliable épopée qu'a été pour moi cette thèse de doctorat.

Les travaux, dont le présent mémoire rend une synthèse, ont été conduits sur le centre de recherche de Cadarache du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, au sein du Laboratoire d'étude des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs et en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse.

Ma première pensée va naturellement vers Karine Liger qui a eu la patience d'encadrer cette thèse au quotidien. Karine, merci pour tes précieux conseils, ta disponibilité et la qualité de ton écoute qui ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Merci à Xavier Joulia et à Xuân Meyer pour avoir respectivement accepté de diriger et co-diriger cette thèse. La pertinence de vos remarques et la rigueur de vos analyses m'ont souvent permis de me focaliser sur l'essentiel et ont été d'un grand secours lors de phase de rédaction. J'ai vraiment apprécié de pouvoir travailler avec vous.

J'exprime toute ma gratitude aux rapporteurs de ce mémoire, Pierrette Guichardon et Jean Toutain, pour la rapidité et la minutie dont vous avez fait preuve dans l'examen de ce document. Je remercie également Christophe Lacquerbe d'avoir accepté de participer au jury et de l'intérêt que vous avez porté à mes travaux. Il me tient à cœur de remercier l'ensemble des membres du jury pour la pertinence et la diversité des questions qui ont été posées au cours de la soutenance et ont initié/entretenu de riches discussions sur l'intégralité des aspects abordés au cours de ces trois dernières années et même plus !

Je tiens également à remercier Aurélie Lis et Isabelle Moysan pour vos conseils, votre soutien et le dynamisme dont vous avez fait preuve durant nos divers échanges.

Je remercie également Christophe Perrais de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Nos échanges m'ont souvent permis de prendre du recul par rapport à mon travail.

De même, je remercie Éric Hervieu et Dominique Pêcheur, respectivement chef de feu le Service des Technologies et des Procédés Avancés et chef du Service Mesures et modélisation des Transferts et des Accidents graves de m'avoir successivement accueilli dans leurs unités respectives.

Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur Philippe Falaise, de la société Ingénierie Conception Réalisation à Castelsarrasin, car il a su (ainsi que toute son équipe) me transmettre la passion du terrain lors de mon tout premier stage dans le monde du génie des procédés. Ces longues heures passées sur les chantiers et à l'atelier m'auront été d'une grande inspiration et les leçons apprises (notamment en tuyauterie et automatisme) m'ont permis, même tant d'années plus tard, de mieux appréhender les problèmes rencontrés sur le banc d'essais.

Un immense merci à toute l'équipe de permanents du LIPC : Pierre, Thierry, Anna, Brigitte, Serge, Laurent, Aurore, Audrey, Cyril et une pensée pour Nicole. J'ai une attention spéciale pour Michèle qui a beaucoup œuvré à la conception du banc d'essais (tant sur le plan technique qu'administratif !) ainsi qu'à la conduite des campagnes de mesures. Merci également pour toutes tes recettes et tes conseils bien-être docteur Michou. Et je ne saurais oublier toutes les autres personnes qui ont arpenté (ou arpentent encore) les couloirs de ce laboratoire que ce soit mes stagiaires (Yué et Morgane), ceux des autres (Sarah, Marion, Damien, Nadège, Mathilde, Sofiane, Laure, Alice, Vincent), nos apprentis (Pierre, Jean-Christophe, Élodie) ou toutes nos secrétaires (Célia, Pétra et Florence). Vous avez œuvré (et œuvrez encore pour la plupart) à la dynamique et la bonne humeur qui règne dans ce laboratoire, en faisant ainsi un lieu de travail chaleureux et convivial.

Un grand merci à tous mes compagnons de galère doctorale. Merci à Nayiri d'avoir supporté cette cohabitation et pour ces longues discussions hautement scientifiques que nous avons eu. Merci à Danièle,

Nur, Marie, Francesco, Kévin, Cébastien, Linards, Anaïs, Anna, Vanessa. J'ai une attention toute particulière pour Alice. Merci pour tes conseils, ton oreille attentive et ta vivacité d'esprit qui m'ont aidé à voir la lumière au bout du tunnel.

Je remercie également mes compagnons de rame qui m'ont permis de m'évader au fil de l'eau et de faire quelques belles découvertes. Un merci tout particulier à Jean-Pierre et Sylvette, Nathalie ainsi qu'à Pierre.

Je remercie également Patrick qui a lui aussi, il y a quelques temps déjà, fait partie de ce laboratoire. Ta venue à ma soutenance m'a vraiment touché.

J'aurais également une pensée particulière pour Jacques. Merci pour ces randos et ces ravissements culinaires.

En parlant de cuisine, il y en a un dernier que je tiens tout particulièrement à remercier, c'est Aurélien. Tu vois mon ami, moi aussi je te dédie un paragraphe et ce, pour t'exprimer toute ma gratitude pour tous ces bons moments. Entre exploits pâtisseries, critiques gastronomique et performances sportives, je n'ai pas eu le temps de voir passer ces trois années.

Enfin, comment trouver les bons mots pour remercier dignement ceux sans qui je ne serais pas là, qui ont fait preuve d'un soutien sans faille, ont toujours cru en moi, ont partagé au quotidien les bons et (surtout) les mauvais moments et m'ont permis de maintenir la tête hors de l'eau ; Maman, Papa, merci pour tout ...

"L'imagination est plus importante que le savoir"

Albert Einstein

*"Dans la vie, rien n'est à craindre,
tout est à comprendre"*

Marie Curie

Table des matières

Remerciements	v
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xiv
Introduction à la détritiation d'effluents	- 1 -
Chapitre I : Étude bibliographique	- 3 -
I.A. Généralités sur les réacteurs catalytiques à membranes	- 3 -
I. A. 1. Les membranes et mécanismes de transport	- 4 -
I. A. 2. Vers un réacteur catalytique à membrane pour la valorisation de l'eau tritiée	- 9 -
I.B. La perméation gazeuse par membrane dense	- 14 -
I. B. 1. Le mécanisme de solution diffusion	- 14 -
I. B. 2. Flux de perméation de l'hydrogène	- 20 -
I. B. 3. Effet isotopique	- 23 -
I.C. Synthèse	- 24 -
Chapitre II : Étude expérimentale d'un réacteur catalytique à membrane	- 25 -
II.A. Matériel et méthodes expérimentales	- 25 -
II. A. 1. Le banc d'essais RCM-D1	- 25 -
II. A. 2. Le post-traitement des résultats	- 33 -
II. A. 3. La qualification du RCM : Détermination de la perméabilité de la membrane aux isotopes de l'hydrogène	- 37 -
II.B. Étude paramétrique sur les conditions opératoires du RCM	- 38 -
II. B. 1. Quels indicateurs pour quantifier les performances du RCM	- 39 -
II. B. 2. Sensibilité à la variation de température de la membrane	- 40 -
II. B. 3. Sensibilité à la variation du temps de séjour	- 42 -
II. B. 4. Sensibilité à la variation de composition de l'alimentation	- 43 -
II. B. 5. Sensibilité à la variation de pression transmembranaire	- 46 -
II. B. 6. Sensibilité à la variation de débit du gaz de balayage	- 47 -
II.C. Synthèse des essais	- 48 -
Chapitre III : Modélisation du réacteur catalytique à membrane	- 51 -
III.A. Définition du système	- 52 -
III. A. 1. Géométrie	- 52 -
III. A. 2. Hypothèses	- 53 -
III.B. Modélisation du domaine <i>Ω_{tube}</i>	- 54 -
III. B. 1. Analyse phénoménologique	- 54 -
III. B. 2. Les équations constitutives du transport de quantité de matière	- 57 -
III. B. 3. Les équations constitutives du transport de quantité de mouvement	- 60 -
III.C. Modélisation du domaine <i>$\Omega_{calandre}$</i>	- 61 -
III. C. 1. Les équations constitutives du transport de quantité de matière	- 62 -
III. C. 2. Les équations constitutives du transport de quantité de mouvement	- 63 -
III.D. Les paramètres du modèle	- 64 -
III. D. 1. Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques	- 64 -
III. D. 2. Constante d'équilibre thermodynamique	- 66 -
III. D. 3. Propriétés de transport	- 67 -
III.E. Synthèse	- 67 -
III.F. Résolution	- 77 -
III. F. 1. L'environnement COMSOL Multiphysics®	- 77 -
III. F. 2. Le maillage	- 77 -
III. F. 3. Le solveur	- 78 -
III. F. 4. Stratégie de résolution	- 78 -
III.G. Conclusion	- 79 -
Chapitre IV : Validation du modèle de RCM	- 81 -
IV.A. Étude des équilibres réactionnels	- 81 -
IV. A. 1. Considérations préliminaires	- 81 -
IV. A. 2. Validation de l'atteinte de l'état d'équilibre thermodynamique du système réactionnel	- 85 -

IV. A. 3. Analyse de sensibilité sur la composition du mélange réactionnel	- 87 -
IV. A. 4. Analyse de sensibilité sur la température du mélange réactionnel	- 89 -
IV.B. Les échanges transmembranaires	- 90 -
IV. B. 1. Analyse de la distribution des temps de séjours dans le tube du RCM	- 91 -
IV. B. 2. Le perméation en milieu dilué : le phénomène de polarisation de concentration	- 92 -
IV.C. Le couplage réaction-perméation	- 94 -
IV. C. 1. Sensibilité à la variation de la teneur en D ₂ O dans le courant d'alimentation	- 94 -
IV. C. 2. Sensibilité à la variation du débit du courant d'alimentation	- 97 -
IV. C. 3. Sensibilité à la variation de la teneur en diazote dans le courant de balayage	- 99 -
IV.D. Synthèse	- 102 -
Conclusion générale et perspectives	- 103 -
Nomenclature	- 105 -
Glossaire	- 109 -
Bibliographie	- 111 -
Table des annexes	- 125 -

Table des figures

Figure 1 – Comparaison des principes de fonctionnement des procédés de détritiation des effluents dilués.....	1 -
Figure 2 – Photographie du banc d’essais RCM-D1	2 -
Figure 3 - Modes de fonctionnement des réacteurs à membranes inorganiques [6].....	3 -
Figure 4 - Classification des réacteurs catalytiques membranaires selon Dittmeyer et coll. [4].....	4 -
Figure 5 - Évolution de la sélectivité de la séparation H ₂ /N ₂ en fonction de la perméabilité de H ₂ pour différentes membranes en polymères [12].....	5 -
Figure 6 - Structure poreuse de diverses membranes [17].....	6 -
Figure 7 - Mécanismes de perméation gazeuse : (a) diffusion de Knudsen, (b) diffusion de surface, (c) condensation capillaire, (d) tamisage moléculaire [16]	6 -
Figure 8 - Dépendance en température de la perméabilité de différents métaux [26].....	8 -
Figure 9 - Image MEB d’un dépôt de palladium (à gauche) effectué par réduction chimique sur un support mixte d’alumine □ au centre et □ à droite [29].....	9 -
Figure 10 - Techniques de dépôts des couches permselectives sur membranes poreuses [19]	9 -
Figure 11 - Schéma de principe de l’unité de traitement de l’effluent du tokamak [40].....	11 -
Figure 12 - Courbes d’énergies potentielles de la chimisorption activée (e.g. Ag, Cu) et non activée (e.g. Pd, Ni) du dihydrogène sur une surface métallique propre [71]	15 -
Figure 13 - Analyse thermogravimétrique de l’oxydation à l’air (P _{atm}) de poudre de palladium (a) et d’alliage palladium-argent à 69,7 % _{at} (b) [73].....	16 -
Figure 14 - Variation d’enthalpie d’absorption de l’hydrogène dans quelques éléments [72]	17 -
Figure 15 - Diagramme Pression-Composition-Température du système palladium-hydrogène [76]	17 -
Figure 16 - Isothermes d’évolution du paramètre de maille en fonction de la pression en dihydrogène pour le système Pd-H [82].....	18 -
Figure 17 - Photographie d’un coupon de palladium après (droite) 30 cycles de chauffe/refroidissement sous H ₂ . le coupon de gauche, en alliage Pd-Ag, donne sa taille initiale [83].....	18 -
Figure 18 - Évolution du coefficient de diffusion de l’hydrogène, à température ambiante, dans différents alliages de palladium en fonction de leur teneur en second élément [88].....	19 -
Figure 19 - Évolution des coefficients de diffusion et solubilités de l’alliage palladium-argent en fonction de la teneur en argent [100].....	22 -
Figure 20 - Diagramme pression-composition des trois isotopes de l’hydrogène à 70°C [105].....	23 -
Figure 21 – Schéma fonctionnel du banc d’essais RCM-D1.....	26 -
Figure 22 – Prise de vue (a) et schéma de principe (b) de la section de préparation et d’admission des gaz.....	27 -
Figure 23 - Schéma de principe du RCM	28 -
Figure 24 - Schéma de principe de la chaîne d’analyse.....	30 -
Figure 25 - Schéma de principe du fonctionnement (a) et photographie [110] de la chaîne de mesure (b) d’un spectromètre de masse Hiden HAL201RC.....	30 -
Figure 26 – Coefficients d’étalonnage du spectromètre de masse	33 -
Figure 27 – Composition de l’erreur de l’essai 70 pour (a) la teneur en dideutérium dans le rétentat et (b) la teneur en eau lourde dans le rétentat	35 -
Figure 28 – Schéma de principe des débits et compositions mesurées aux bornes du RCM	36 -
Figure 29 – Évolution du débit de perméat (flux de perméation) en fonction de la différence de pression transmembranaire à T = 370 °C, P ^{perm} = 0,5 bar(a) et Valim = VH2alim = 250 NmL.min – 1	37 -
Figure 30 – Évolution des perméabilités du protium et du deutérium en fonction de la température à P ^{ret} = 1,1 bar(a), P ^{perm} = 0,5 bar(a) et Valim = VQ2alim = 250 NmL.min – 1	38 -
Figure 31 – Évolution facteur de dédeutération en fonction de la température de la membrane.....	41 -
Figure 32 – Évolution taux de conversion du D ₂ O en fonction de la température de la membrane pour Valim = 200 NmL.min – 1	41 -
Figure 33 – Évolution taux de conversion du D ₂ O en fonction de la température de la membrane pour Valim = 200 NmL.min – 1	41 -
Figure 34 – Évolution de la répartition des espèces deutérées dans le rétentat en fonction du débit d’alimentation du RCM.....	42 -
Figure 35 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en eau lourde dans l’alimentaion	44 -
Figure 36 – Évolution de la répartition des espèces deutérées dans le rétentat en fonction de la teneur en eau lourde dans l’alimentaion	44 -
Figure 37 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en dideutérium dans l’alimentaion...-	46 -
Figure 38 – Évolution de la richesse du perméat en fonction de la teneur en dideutérium dans l’alimentaion.....-	46 -

Figure 39 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en diazote dans le courant de balayage	47 -
Figure 40 – Évolution de répartition des espèces deutérées dans le rétentat en fonction de la teneur en diazote dans le courant de balayage	47 -
Figure 41 – Évolution de la richesse du perméat en fonction de la teneur en diazote dans le courant de balayage -	47 -
Figure 42 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction du débit du courant de balayage du RCM	48 -
Figure 43 – Évolution de la richesse du perméat en fonction de la teneur en diazote dans le courant de balayage -	48 -
Figure 44 – Domaines de calculs	52 -
Figure 45 – Les aspects de la modélisation des réacteurs à lit fixe [128] : de l'écoulement dans le réacteur (a- échelle macroscopique) aux réactions à la surface des sites actifs (c-échelle microscopique) en passant par les interactions fluide-particules (b-échelle mésoscopique)	54 -
Figure 46 : Les étapes de la catalyse hétérogène [132]	55 -
Figure 47 – Comparaison qualitative des profils radiaux de pression partielle en hydrogène dans un réacteur catalytique à membrane dense en palladium [133].....	56 -
Figure 48 – Variation de l'inverse du nombre de Péclet écrit pour la dispersion effective en fonction du nombre de Reynolds particulaire attendu dans un lit fixe de particules [135]	57 -
Figure 49 – Les deux principaux types de maillage en géométrie 2D : mailles triangulaires (a) et quadrangles (b)..	77 -
Figure 50 – Erreur sur le facteur de dédeutération en fonction du paramètre de maille.....	78 -
Figure 51 - Stratégie de résolution du modèle de RCM.....	79 -
Figure 52 – (a) Schéma de principe du remplissage du réacteur à lit fixe R01 – (b) Montage à blanc du chargement n°1 dans un tube à essais de diamètre interne similaire à celui du réacteur	82 -
Figure 53 – Comparaison des distributions des temps de séjour mesurées et calculées dans le lit fixe pour différents débits moyens d'alimentation : (a), (b) et (c) dans le cas du remplissage n°1 – (d) dans le cas du remplissage n°2-	84 -
Figure 54 – Évolution du nombre de Péclet en fonction du débit d'injection dans le réacteur à lit fixe	85 -
Figure 55 – Écart à l'équilibre thermodynamique du système réactionnel en fonction de son temps de séjour dans le réacteur à lit fixe.....	86 -
Figure 56 – Diagramme de parité de l'évolution des compositions en sortie du réacteur pour des rapports D ₂ O/H ₂ en entrée du réacteur compris entre 0,42 et 10,7	87 -
Figure 57 – Évolution des flux molaires de chacun des composés du mélange réactionnel sortant du lit fixe à 370 °C en fonction du rapport H ₂ /D ₂ O à l'entrée du réacteur.....	88 -
Figure 58 – Diagramme de parité de l'évolution des compositions en sortie du réacteur pour des températures comprises entre 320 °C et 400 °C.....	89 -
Figure 59 – Évolution des flux partiels simulés en sortie de réacteur en fonction de la température pour un débit entrant de 285 NmL.min ⁻¹ d'un mélange équimolaire D ₂ O/H ₂ dilué à 98 % _{mol} dans du diazote.....	89 -
Figure 60 – Évolution des constantes d'équilibre des 3 réactions d'échanges isotopiques R1 à R3 en fonction de la température.....	89 -
Figure 61 – Comparaison des distributions des temps de séjour mesurée et calculée dans le tube du RCM.....	91 -
Figure 62 – Zones de fluide stagnant et lignes de courants dans le tube du RCM	91 -
Figure 63 – Influence du débit d'alimentation sur la perméation du diprotium à T=370 °C, P _{ret} = 2 bar(a), P _{perm} = 0,5 bar(a) et y _{H₂,alim} = 50 % _{mol}	92 -
Figure 64 – Comparaison des évolutions expérimentales et simulées de la pression partielle dans le rétentat du RCM en fonction de la teneur en diprotium dans l'alimentation à T=370 °C, P _{ret} =2 bar(a), P _{perm} =0,1 bar(a) et V _{H₂alim} =75 NmL.min ⁻¹	93 -
Figure 65 – Profils axiaux de densité de flux de perméation réduite simulés pour différentes teneur en diprotium dans l'alimentation à T=370 °C, P _{ret} =2 bar(a), P _{perm} =0,1 bar(a) et V _{H₂alim} =75 NmL.min ⁻¹	93 -
Figure 66 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en D ₂ O dans l'alimentation à T=320 °C, P _{ret} = 2,9 bar(a), P _{perm} = 0,5 bar(a) et V _{N₂alim} = 100 NmL.min ⁻¹	94 -
Figure 67 – Évolution de la répartition relative du deutérium expérimentale (bâtons) et simulée (aires) en fonction des espèces moléculaires contenues dans le rétentat à T=320 °C, P _{ret} =2,9 bar(a), P _{perm} =0,5 bar(a) et V _{N₂alim} =100 NmL.min ⁻¹	95 -
Figure 68 – Évolution des profils axiaux de teneur moyenne en deutérum d'hydrogène dans le tube du RCM en fonction de la teneur en D ₂ O dans l'alimentation à T=320 °C, P _{ret} =2,9 bar(a), P _{perm} =0,5 bar(a) et V _{N₂alim} =100 NmL.min ⁻¹	96 -
Figure 69 – Évolution des profils axiaux des rapports entre réactifs dans le tube du RCM en fonction de la teneur en D ₂ O dans l'alimentation à T=320 °C, P _{ret} =2,9 bar(a), P _{perm} =0,5 bar(a) et V _{N₂alim} =100 NmL.min ⁻¹	96 -
Figure 70 – Évolution des profils axiaux de vitesse moyenne dans le tube du RCM en fonction de la teneur en D ₂ O dans l'alimentation à T=320 °C, P _{ret} =2,9 bar(a), P _{perm} =0,5 bar(a) et V _{N₂alim} =100 NmL.min ⁻¹	96 -

Figure 71 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction du débit d'alimentation à $T=320\text{ °C}$, $P^{\text{ret}}=2,7\text{ bar(a)}$, $P^{\text{perm}}=0,5\text{ bar(a)}$ et $yD2Oalim=0,92\text{ \%mol}$	- 97 -
Figure 72 – Champs de pressions partielles en eau lourde pour différents des débits d'alimentation à $T=320\text{ °C}$, $P^{\text{ret}}=2,7\text{ bar(a)}$, $P^{\text{perm}}=0,5\text{ bar(a)}$ et $yD2Oalim=0,92\text{ \%mol}$	- 97 -
Figure 73 – Champs de pressions partielles en deutérum d'hydrogène pour différents débits d'alimentation à $T=320\text{ °C}$, $P^{\text{ret}}=2,7\text{ bar(a)}$, $P^{\text{perm}}=0,5\text{ bar(a)}$ et $yD2Oalim=0,92\text{ \%mol}$	- 98 -
Figure 74 – Composition du rétentat pour différents des débits d'alimentation à $T=320\text{ °C}$, $P^{\text{ret}}=2,7\text{ bar(a)}$, $P^{\text{perm}}=0,5\text{ bar(a)}$ et $yD2Oalim=0,92\text{ \%mol}$	- 98 -
Figure 75 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en diazote du gaz de balayage à $T=320\text{ °C}$, $P^{\text{ret}}=2,9\text{ bar(a)}$, $P^{\text{perm}}=0,5\text{ bar(a)}$, $Valim = Vbalayage=100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $yD2Oalim=0,92\text{ \%mol}$	- 99 -
Figure 76 – Composition des courants sortant du RCM pour différentes teneurs en diazote du gaz de balayage à $T=320\text{ °C}$, $P^{\text{ret}}=2,9\text{ bar(a)}$, $P^{\text{perm}}=0,5\text{ bar(a)}$, $Valim = Vbalayage=100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $yD2Oalim=0,92\text{ \%mol}$	- 100 -
Figure 77 – Profils axiaux de densités de flux de perméation du diprotium (a) et du dideutérium (b) et densités de flux moyennes des 3 isotopologues (c) en fonction de la teneur en diazote du gaz de balayage à $T=320\text{ °C}$, $P^{\text{ret}}=2,9\text{ bar(a)}$, $P^{\text{perm}}=0,5\text{ bar(a)}$, $Valim = Vbalayage=100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $yD2Oalim=0,92\text{ \%mol}$	- 101 -
Figure 78 - Schéma de principe d'une chambre d'ionisation à impact électronique [164].....	- 129 -
Figure 79 – Spectre de fragmentation de l'eau lourde.....	- 129 -
Figure 80 – Schéma de principe [164] d'un filtre quadripolaire (a) et diagramme de stabilité de Mathieu (b) [167].....	- 130 -
Figure 81 – Exemples de trajectoires d'ions dans un filtre quadripolaire [167].....	- 131 -
Figure 82 – Photographie [110] (a) et schéma de principe de détecteurs (b) avec une vue détaillée du multiplicateur d'électrons [168] (c).....	- 132 -
Figure 83 - Principe de fonctionnement d'une mesure de débit massique thermique.....	- 137 -
Figure 84 – Énergie potentielle intermoléculaire [173].....	- 152 -
Figure 85 – Comparaison des méthodes d'estimation de la viscosité du diprotium entre 550 K et 700 K.....	- 153 -
Figure 86 – Diagramme de parité des intégrales de collision $\Omega\mu$ utilisées pour la détermination de la viscosité de l' H_2O entre 550 K et 700 K.....	- 154 -
Figure 87 – Dépendance en température du coefficient de diffusion binaire H_2-D_2 à pression atmosphérique...	- 157 -
Figure 88 – Dépendance en température du coefficient de diffusion binaire H_2-N_2 à pression atmosphérique...	- 157 -
Figure 89 – Dimensions caractéristiques des particules de catalyseur.....	- 161 -
Figure 90 – Comparaison des nombres de Péclet axiaux (a) et radiaux (b) obtenus par différents auteurs en fonction du nombre de Reynolds particulaire pour un nombre de Schmidt $Sc=0,77$	- 162 -
Figure 91 – Comparaison des profils radiaux des coefficients de dispersions à mi-hauteur du tube du RCM pour une alimentation à $300\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'un binaire à 30 $\%_{\text{mol}}$ en H_2 dilué dans N_2 , pour des pressions au rétentat de 2,9 bar et au perméat de 0,5 bar.....	- 163 -
Figure 92 – Représentation schématique du modèle du film sur une plaque plane [193].....	- 163 -
Figure 93 – Comparaison des expressions du facteur jD en fonction du nombre de Reynolds proposées par différents auteurs pour un li fixe de particules sphériques de porosité $\varepsilon = 0,37$	- 165 -
Figure 94 – Évolution du coefficient de transfert de matière en fonction des paramètres morphologiques du lit fixe pour $Re_p = 1,33$ et $Sc = 0,29$	- 165 -
Figure 95 – Profils de porosité et de vitesse dans un lit fixe [200].....	- 166 -
Figure 96 – Contribution du volume solide dans une couche concentrique dans le modèle de Govindarao et Froment [203].....	- 166 -
Figure 97 – Comparaison des profils radiaux de porosité (a) et de vitesse superficielle (b) à mi-hauteur du tube du RCM pour une alimentation à $300\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'un binaire à 30 $\%_{\text{mol}}$ en H_2 dilué dans N_2 , pour des pressions au rétentat de 2,9 bar et au perméat de 0,5 bar.....	- 168 -
Figure 98 – Évolution du facteur de friction d'Ergun en fonction du nombre de Reynolds [127].....	- 169 -

Liste des tableaux

Tableau 1 - Valeurs du paramètre de maille de différents alliages à 25°C [84]	18 -
Tableau 2 - Évolution des paramètres de la loi d'Arrhénius du coefficient de diffusion du protium dans différents alliages palladium-argent.....	20 -
Tableau 3 - Perméabilités au protium de différents alliages à base de palladium à T=350°C	21 -
Tableau 4 - Paramètres de la loi d'Arrhenius de la fréquence de saut des différents isotopes dans le palladium [105] ...	23 -
Tableau 5 – Propriétés des fluides utilisés sur le banc d'essais RCM-D1	27 -
Tableau 6 - Caractéristiques du catalyseur NiSAT® 310RS CDS [109].....	28 -
Tableau 7 - Caractéristiques du RCM.....	29 -
Tableau 8 – Incertitudes-types élargies des grandeurs utilisées lors de l'étude du RCM	34 -
Tableau 9 – Paramètres des lois d'Arrhénius des perméabilités du protium et du deutérium.....	38 -
Tableau 10 – Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation de température de la membrane	40 -
Tableau 11 – Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation du temps de séjour dans le RCM.....	42 -
Tableau 12 – Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation du temps de séjour dans le RCM.....	42 -
Tableau 13 – Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation de la teneur en D ₂ O dans le courant d'alimentation du RCM	43 -
Tableau 14 – Évolution du rapport d'espèces deutérées dans le perméat en fonction de la teneur en eau lourde dans l'alimentation	45 -
Tableau 15 : Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation de la teneur en D ₂ dans le courant d'alimentation du RCM	45 -
Tableau 16 : Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation de la teneur en N ₂ dans le courant de balayage du RCM.....	46 -
Tableau 17 : Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation du débit du courant de balayage du RCM....	48 -
Tableau 18 – Propriétés des molécules apolaires [106] [148] [149] [150] [151] [152]	65 -
Tableau 19 – Propriétés des molécules polaires [148] [150] [153] [154]	66 -
Tableau 20 – Équations constitutives et variables indépendantes du modèle du RCM.....	69 -
Tableau 21 – Paramètres du modèle du RCM.....	74 -
Tableau 22 – Données du modèle du RCM.....	76 -
Tableau 23 – Caractéristiques du réacteur à lit fixe R01	81 -
Tableau 24 – Évolution de la composition du courant sortant du lit fixe en fonction du temps de séjour.....	87 -
Tableau 25 – Propriétés thermodynamiques des réactions à 623 K.....	90 -
Tableau 26 – Matrice de fragmentation du système N ₂ -Q ₂ O-Q ₂ pour une intensité du courant parcourant le filament de 150 µA	130 -
Tableau 27 – Incertitude de type A des coefficients d'étalonnage du spectromètre	134 -
Tableau 28 – Incertitude de type A de la fragmentation des ions parents dans le spectromètre	134 -
Tableau 29 – Caractéristiques des régulateurs de pressions.....	136 -
Tableau 30 – Capacités calorifiques à pression constante des différentes espèces usitées au cours des essais de la campagne gaz pauvres calculés à 70 °C.....	137 -
Tableau 31 – Incertitude-types de type B sur la précision des mesures de débits.....	138 -
Tableau 32 - Données réconciliées relatives aux courants entrant dans le RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres	146 -
Tableau 33 - Données réconciliées relatives au rétentat du RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres.....	147 -
Tableau 34 - Données réconciliées relatives au perméat du RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres.....	148 -
Tableau 35 - Données brutes relatives au rétentat du RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres	149 -
Tableau 36 - Données brutes relatives au perméat du RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres ...	150 -
Tableau 37 – Paramètres de la relation de Reichelt [217]	170 -

Introduction à la détritiation d'effluents

Même si la ressource terrestre en deutérium et en lithium (précurseur du tritium) est abondante [1], la mise en œuvre du combustible constitué de deutérium et de tritium, pour le développement de l'énergie de fusion, conduit à évaluer les différentes étapes de gestion du cycle de ce combustible. Une attention toute particulière est portée sur la gestion du tritium, qui est l'élément à plus forte valeur ajoutée, et qui, de plus est radioactif. Dans ce cadre, le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), étudie la possibilité de revaloriser le tritium contenu en faible quantité dans des effluents ou des déchets. Les courants gazeux collectés dans les émissaires sont principalement constitués de vapeur d'eau tritiée (Q_2O avec $Q=H, D$ ou T) et d'hydrogène tritié (Q_2) dilués dans un gaz vecteur [2]. Comme schématisé sur la Figure 1, les procédés conventionnels de détritiation d'effluents gazeux dilués sont majoritairement basés sur l'oxydation de Q_2 en Q_2O , suivie d'une séparation de l'eau tritiée du gaz vecteur par condensation ou adsorption sur tamis moléculaire [3]. Lorsque l'activité de l'eau récupérée est trop faible pour que son traitement soit rentable, elle est entreposée dans l'attente de sa décroissance. Le tritium ayant une période de 12,32 ans, l'eau tritiée perd 5,47 % de son inventaire par an. Dans le cas contraire, l'eau tritiée concentrée peut être convertie en hydrogène tritié (promoteur du combustible des machines de fusion) selon 3 principes différents :

- l'échange catalytique (avec le diprotium par exemple : $Q_2O + H_2 \rightleftharpoons H_2O + Q_2$)
- l'électrolyse de l'eau : $Q_2O \rightarrow Q_2 + \frac{1}{2}O_2$
- la décomposition chimique de l'eau par réaction de gaz à l'eau : $Q_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + Q_2$

L'hydrogène tritié produit doit ensuite être séparé des autres espèces avant d'être envoyé vers une unité de séparation isotopique par distillation cryogénique ou diffusion thermique.

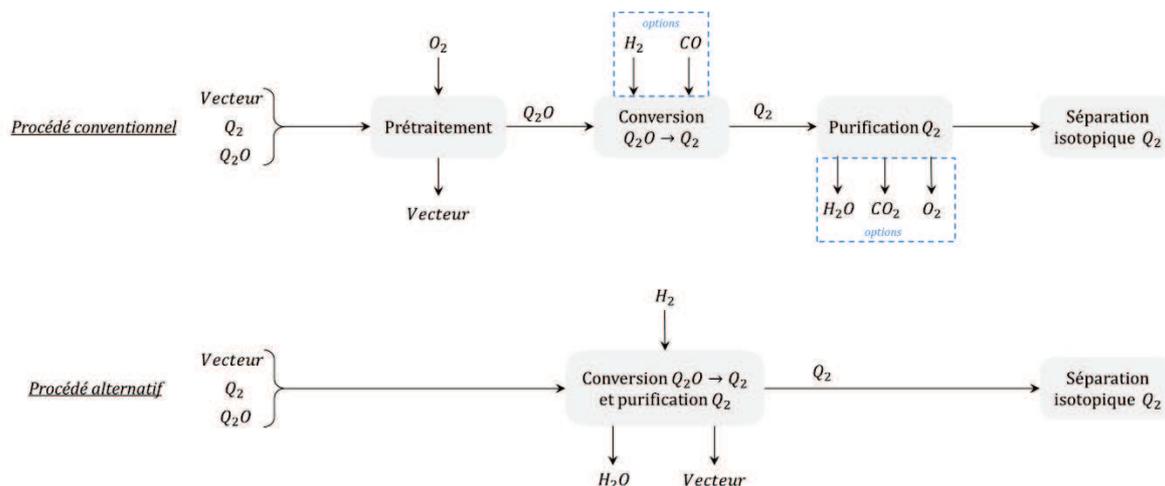


Figure 1 – Comparaison des principes de fonctionnement des procédés de détritiation des effluents dilués

Avec leurs successions de briques technologiques monofonctionnelles, ces procédés conventionnels sont des stéréotypes de la vision historique du génie des procédés ; des architectures robustes, capables de traiter des débits volumiques importants mais très peu flexibles et possédant une inertie significative lors des changements de point de fonctionnement. Tout à fait compatibles pour des applications nécessitant des fonctionnements en régime permanent avec des charges de nature stable, ces procédés peuvent cependant s'avérer difficilement applicables pour les campagnes de détritiation de déchets pour lesquelles les

compositions et débit fluctuent fréquemment. Des procédés alternatifs plus réactifs sont donc à l'étude afin de s'adapter aux contraintes caractéristiques de ces applications.

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'analyse s'est portée sur l'un de ces procédés alternatifs : le réacteur catalytique à membrane. Présentant les propriétés de conversion d'un réacteur à lit fixe et de séparation d'une membrane dense, il est nettement plus compact que les procédés conventionnels (cf Figure 1) et permet de traiter des charges mixtes (pouvant même contenir des hydrocarbures légers tritiés) diluées sans nécessité de concentration préalable. Cependant, même si des études ont déjà démontré son aptitude à mener à bien la conversion de vapeur d'eau tritiée par échange isotopique avec du diprotium, des lacunes subsistent quant à l'évolution de ses performances suite à des perturbations de ses conditions opératoires de fonctionnement. A ce titre, le Laboratoire d'étude des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs a développé un banc d'essais, nommé RCM-D1, dédié à l'étude de réacteurs catalytiques à membranes. Utilisant le deutérium comme simulant du tritium, il permet de conduire, à l'échelle du laboratoire, des études paramétriques sur les principales grandeurs d'influence de ce type de réacteur.



Figure 2 – Photographie du banc d'essais RCM-D1

L'objectif de ce travail est donc d'effectuer une analyse du comportement d'un réacteur catalytique à membrane face à des perturbations de paramètres de fonctionnement et de proposer, sur la base des résultats obtenus, un modèle phénoménologique rendant compte de ses performances.

Pour ce faire, le chapitre 1 propose tout d'abord une revue bibliographique des technologies de réacteurs catalytiques à membranes disponibles avant de détailler les raisons pour lesquelles le choix s'est orienté vers un réacteur à membrane dense composée d'un alliage palladium-argent à 23 %_{mass.} permettant la séparation *in situ* des isotopologues du dihydrogène avec une sélectivité infinie. Sur toutes les études parcourues, aucune ne rapporte cependant la composition des courants sortant ; la plupart se contentent de donner la répartition de l'activité totale par courant. Sur la base de ce constat, le chapitre 2 rapporte des mesures qui ont été effectuées par spectrométrie de masse sur le banc d'essais RCM-D1 pour différentes conditions opératoires (débits, températures, pressions et compositions de l'effluent). L'interprétation de ces résultats de mesure a cependant demandé la mise au point d'une méthode d'analyse spécifique car lors de l'ionisation d'un mélange contenant des isotopologues de l'eau et du dihydrogène, la fragmentation partielle des molécules d'eau va perturber la mesure du dihydrogène. D'autre part, afin de fournir un jeu cohérent de mesures, une méthode de réconciliation des données mesurées est proposée. Sur la base des observations effectuées, le chapitre 3 propose un modèle basé sur le couplage entre les transferts de quantités de matière et de mouvement, que le chapitre 4 confronte aux résultats expérimentaux. Si une bonne adéquation est observée sur les variations de composition et de débits, l'état actuel du modèle ne permet pas de représenter fidèlement l'influence des différences de pressions transmembranaires. Des propositions de modifications du modèle sont alors proposées afin de le rendre pleinement opérationnel pour l'assistance au dimensionnement et l'optimisation du fonctionnement de réacteurs catalytiques à membranes de géométries variables.

Chapitre I : Étude bibliographique

I.A. Généralités sur les réacteurs catalytiques à membranes

L'International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC) définit un réacteur à membrane comme un système au sein duquel siègent des phénomènes de conversion chimique et séparation membranaire [4]. Le couplage réaction/séparation au sein d'un même appareil présente un intérêt financier tant d'un point de vue des coûts d'investissements que des frais de fonctionnement [5]. Grâce à une modification de la distribution des réactifs et/ou des produits de réactions, cette dualité va pouvoir conduire à des accroissements de taux de conversions et/ou à la production de produits de très grande pureté.

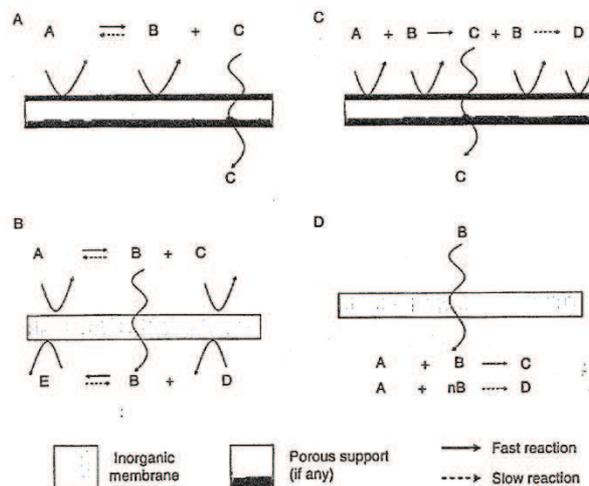
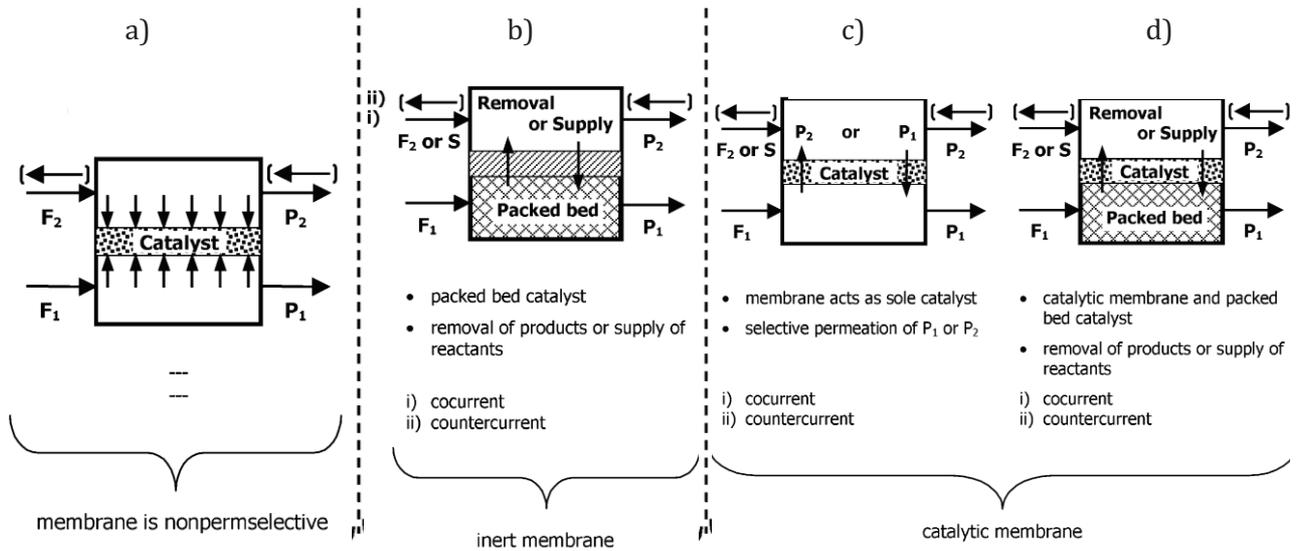


Figure 3 - Modes de fonctionnement des réacteurs à membranes inorganiques [6]

En effet, comme l'illustre la Figure 3, la mise en place d'une paroi perméable modifie la performance réactive du système :

- pour les réactions thermodynamiquement limitées, l'ajout/le retrait sélectif de constituants, permet de dépasser les limitations thermodynamiques d'une (A) ou de plusieurs réactions (B) ou encore, dans le cas de réactions consécutives, d'accroître le taux de récupération en composé intermédiaire (C). Les réacteurs membranaires mis en place pour ce type d'applications sont qualifiés d'extracteurs [6] ;
- dans le cas de réactions compétitives, l'ajout contrôlé d'un réactif peut permettre, en ajustant la stœchiométrie, de favoriser la réaction la plus rapide. On parle alors de réacteurs membranaires distributeurs.

Les modes de mise en contact entre les réactifs et le catalyseur sont aussi variés que les concepts de réacteurs membranaires qui les utilisent. Dittmeyer et ses collaborateurs en proposent une classification basée sur la fonction de la membrane [7]:



$F_1/F_2 = \text{Reactant Feed}$; $S = \text{Sweep}$; $P_1/P_2 = \text{Product}$.

Figure 4 - Classification des réacteurs catalytiques membranaires selon Dittmeyer et coll. [4]

Lorsque deux réactifs fluides peuvent difficilement être mis en contact sur un catalyseur solide (e.g. liquides immiscibles, mélange réactionnel diphasique), une membrane non permselective peut faire office de contacteur interfacial ; comme l'illustre la Figure 4a, le catalyseur est déposé dans les cavités poreuses de la membrane et les réactifs sont introduits séparément sur chacune des faces de la membrane. On parle alors de réacteurs membranaires contacteurs [8].

Lorsque le système réactif a une cinétique lente, l'usage de quantités substantielles de catalyseur est parfois requis. Dans ce cas, afin de limiter la taille de l'installation, l'usage de particules de catalyseur supporté est avantageux. Le choix d'une configuration en lit fixe (Figure 4b) ou fluidisé dépend principalement de l'enthalpie de la réaction. La membrane, alors inerte vis-à-vis du système réactif, est utilisée pour la distribution et/ou le retrait sélectif de composés. Néanmoins lorsque le matériau membranaire permet d'activer chacun des constituants du mélange réactionnel, la membrane peut également être utilisée comme catalyseur (Figure 4c et Figure 4d).

Cette brève introduction met en avant le rôle primordial que joue la membrane ; il paraît donc naturel de s'intéresser à présent aux matériaux membranaires ayant la capacité de séparer les isotopes de l'hydrogène.

I. A. 1. Les membranes et mécanismes de transport

Les performances d'une membrane sont évaluées sur deux principaux critères [9] :

- sa perméabilité ϕ : exprimée en quantité de matière échangée par unités de temps et de distance, elle est représentative de la cinétique de transport transmembranaire d'une quantité de gaz. Elle se définit comme le ratio entre la densité de flux moléculaire traversant la membrane et la différence de pression transmembranaire:

$$\phi = \frac{J^{perm}}{\Delta P} \quad (I-1)$$

Le gaz ayant été transporté au travers de la membrane sera appelé **perméat** tandis que celui ayant été retenu sera appelé **rétenant**. Plus une membrane est perméable, plus le ratio perméat/rétenant sera élevé ;

- sa (perm-)sélectivité α (ou facteur de séparation) : elle représente la capacité d'une membrane à séparer des constituants. Dans le cas d'un module membranaire alimenté par un mélange gazeux constitué d'un binaire A-B, la sélectivité de la membrane s'exprimera comme le ratio du rapport des fractions molaires des deux gaz dans le perméat et dans l'alimentation :

$$\alpha_{A/B} = \frac{(y_a/y_b)^{perm}}{(y_a/y_b)^{alim}} \quad (I-2)$$

Une membrane idéale posséderait donc une sélectivité et une perméabilité élevées. Néanmoins, ces deux critères étant généralement antagonistes, une membrane sera d'autant plus performante qu'elle possèdera le meilleur compromis flux / pouvoir séparateur.

Les réacteurs membranaires mettant en œuvre les isotopes de l'hydrogène utilisent exclusivement des membranes synthétiques. Celles-ci sont de deux types : organiques et inorganiques.

I. A. 1. a) Les membranes organiques

Les membranes organiques sont des membranes polymériques possédant deux propriétés intrinsèques : une température de transition vitreuse T_g et un degré de cristallisation. Elles dépendent toutes deux des propriétés structurales du polymère telles que la flexibilité des chaînes qui le composent, les interactions entre ces chaînes ou encore son poids moléculaire [5]. La température de transition vitreuse permet notamment de classer ces polymères en deux familles [10] ;

- les plastomères : polymères dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante. La perméation des espèces au travers de ce type de membranes est régie par leur diamètre moléculaire ; elles présentent donc une excellente sélectivité (surtout pour les molécules de faible poids moléculaire) mais une faible perméabilité impliquant de faibles flux transmembranaires et demandant des aires d'échange très élevées. Fort heureusement, la grande ductilité des polymères permet une mise en œuvre très compacte (e.g. enroulement spiral) leur conférant des rapports surface d'échange / volume très intéressants [11] ;
- les élastomères : polymères dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante. Pour ces membranes, la perméation est régie par la solubilité des espèces perméantes (affinité chimique avec le polymère) ; elles présentent donc d'excellentes perméabilités (principalement pour les molécules organiques) mais de moindres sélectivités.

Robeson a mis en avant, grâce au type de graphe représenté sur la Figure 3, qu'un accroissement de perméabilité s'effectuait inéluctablement au détriment de la sélectivité d'une membrane.

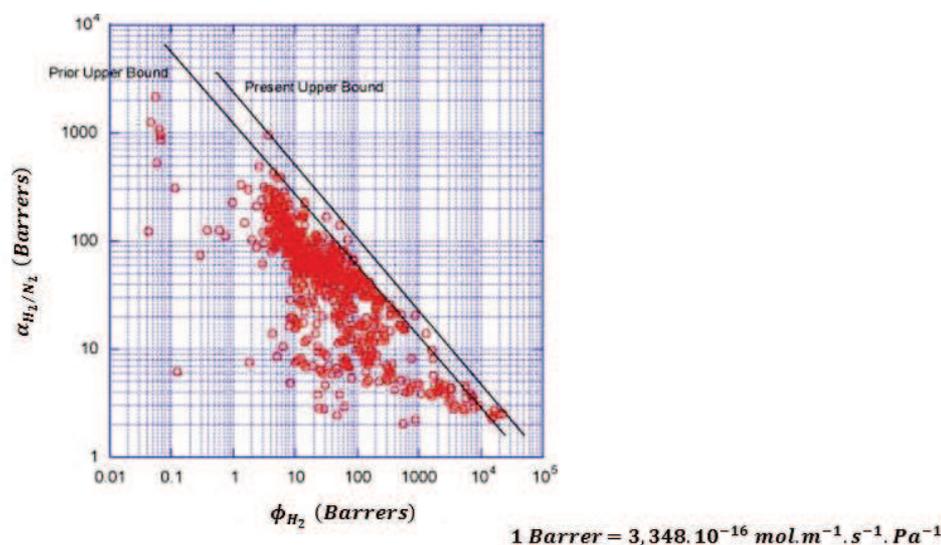


Figure 5 - Évolution de la sélectivité de la séparation H_2/N_2 en fonction de la perméabilité de H_2 pour différentes membranes en polymères [12]

Sur le graphe précédent apparaissent deux limites représentatives de l'évolution des polymères entre 1991 et 2008. En effet, Robeson proposa en 1991 une relation empirique, dont le fondement théorique fut démontré par Freeman en 1999 [13], entre la perméabilité du polymère et la sélectivité maximale pouvant

être obtenue. Les deux courbes représentées sur la Figure 3 ont été paramétrées avec les données disponibles en 1991 et en 2008.

Malgré les avancées faites dans la formulation de ces polymères (on citera à titre d'exemple le Nafion et le polydiméthylsiloxane - PDMS), ce type de membrane est souvent délaissé car son intégrité mécanique et sa stabilité chimique sont mises à mal dans les conditions de fonctionnement usuelles des réactions d'hydrogénations impliquant notamment des températures élevées [5] ; c'est la raison pour laquelle les membranes inorganiques leur sont généralement préférées.

Il est cependant intéressant de noter, au vu de la thématique de cette étude, que des membranes organiques (polycarbonate, polyimide et oxyde de polyphénylène) ont été étudiées pour la détritiation d'atmosphères de boîtes à gants [14]; ces membranes avaient pour rôle de séparer les espèces tritiées (eau et dihydrogène) du gaz inerte dans lequel elles étaient diluées (typiquement le diazote ou l'argon). La pré-concentration de cet effluent permettrait de diminuer de manière significative la taille du système de piégeage des espèces tritiées constitué d'une batterie de pièges froids (assurant la condensation de l'eau), de fours d'oxydation catalytique (recombinant le dihydrogène tritié avec de l'oxygène) et de tamis moléculaires (piégeant l'eau formée à l'étape précédente) montés en série. Une diminution d'un ordre de grandeur du débit volumique de gaz à traiter a déjà été rapportée dans la littérature [15] suite à l'utilisation de membranes en polyimide. Cette diminution du débit de la charge à traiter va donc permettre une réduction de la taille des équipements utilisés dans l'unité de piégeage sans en dégrader leur performance (celle-ci étant principalement fonction du temps de séjour du gaz dans le procédé).

I. A. 1. b) Les membranes inorganiques [16]

De par leurs morphologies, les membranes inorganiques peuvent être qualifiées de poreuses ou de denses.

I. A. 1. b) i. Les membranes poreuses et les mécanismes de perméation gazeuse

Grâce au taux de vide important que présente son réseau, ce type de membrane permet d'obtenir des perméabilités plus élevées que celles pouvant être atteintes avec des membranes denses. Comme l'illustre la Figure 6, la structure de ce réseau peut être très variée et présenter une géométrie régulière et rectiligne comme pour les nanotubes de carbone ou bien chaotique et interconnectée à l'instar du verre microporeux.

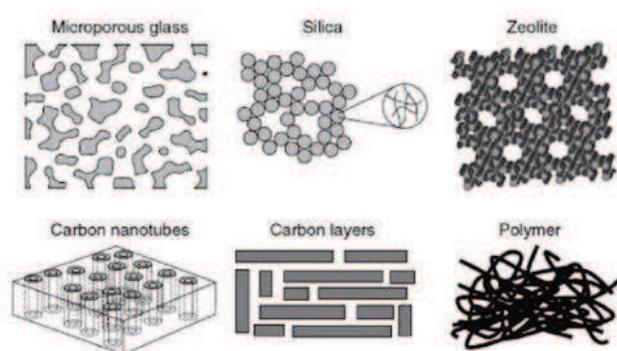


Figure 6 - Structure poreuse de diverses membranes [17]

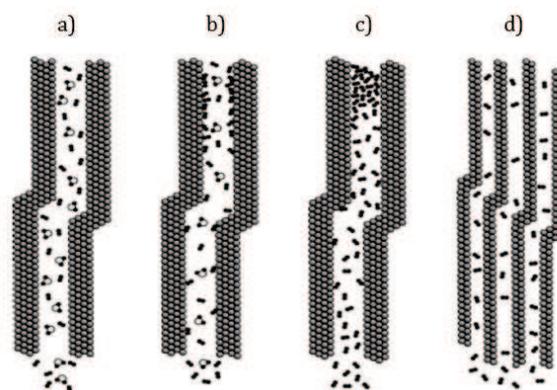


Figure 7 - Mécanismes de perméation gazeuse : (a) diffusion de Knudsen, (b) diffusion de surface, (c) condensation capillaire, (d) tamisage moléculaire [16]

Néanmoins, ce gain de perméabilité se fait au détriment de la sélectivité des membranes. En effet, malgré la diversité des modes de transport des molécules de gaz dans les pores (recensés sur la Figure 7), les propriétés physico-chimiques et stériques les régissant ne présentent généralement pas de différences suffisamment importantes pour séparer des molécules de même nature (telles que les isotopes).

Afin de mieux appréhender ces limitations, une brève présentation de ces différents modes de transport est proposée ci-après.

(a) Diffusion de Knudsen

Lorsque le diamètre des pores d'une membrane est ramené au même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules gazeuses (celui du dihydrogène étant égal à 110,6 nm [18]), les interactions molécule-paroi contrôlent le flux transmembranaire ; on parle alors de régime de diffusion de Knudsen (Figure 7a). Dans ces conditions, la densité de flux moléculaire dans un pore est décrite par la relation [11] :

$$J_{K,i} = -\frac{2}{3} \bar{v} r_{pore} \frac{dC_i}{dr} \quad (I-3)$$

Et en remplaçant la vitesse quadratique moyenne \bar{v} par son expression, il vient :

$$J_{K,i} = -\frac{2}{3} \sqrt{\frac{8 \mathcal{R} T}{\pi M_i}} r_{pore} \frac{dC_i}{dr} \quad (I-4)$$

La relation (I-4) met en avant le fait que le flux transmembranaire relatif entre deux molécules gazeuses est proportionnel à l'inverse de la racine carrée de leurs masses molaires ; la ségrégation induite va permettre l'enrichissement du perméat en molécule légère mais avec une faible sélectivité. Ce mode de transport est généralement rencontré dans les membranes macro ou méso poreuses (i.e. selon l'IUPAC Gold-book, respectivement de taille supérieure à 50nm ou comprise entre 2 et 50 nm) telles que les membranes métalliques fabriquées par frittage [19].

(b) Diffusion de surface

Lorsque la molécule perméante présente une affinité chimique avec le matériau membranaire, elle peut s'adsorber à l'intérieur des pores et, soumise à une différence de potentiel chimique, diffuser à leur surface en se déplaçant de sites actifs en sites actifs [20]. Une fois l'extrémité du pore atteinte, elle va se désorber vers le perméat. La sélectivité est donc dépendante de l'affinité relative des molécules avec le matériau membranaire. S'agissant d'un processus activé, il sera d'autant plus rapide que la température sera élevée mais entrera en compétition avec le phénomène décrit précédemment [21] suite à une désorption des molécules dans les pores du matériau membranaire.

(c) Condensation capillaire

Responsable des hystérésis observés sur les isothermes d'adsorption de type IV et V (au sens de la classification de l'IUPAC), le phénomène de condensation capillaire [22] est principalement observé dans les structures mésoporeuses [23] en présence de gaz condensables. Avec l'accroissement de la pression partielle, la quantité de gaz adsorbé sur la paroi des pores va augmenter jusqu'à atteindre le taux de remplissage maximal du pore ; pour cette valeur critique de pression, et lorsque la tension de surface du pore sec est inférieure à celle du pore recouvert de condensats, le gaz va condenser et former un ménisque obturant la section du pore. Le flux transmembranaire sera alors piloté par l'écoulement des condensats soumis à la différence de pression capillaire. Cette pression capillaire, donnée par l'équation de Laplace-Kelvin, permet une condensation à une pression partielle inférieure à la pression de saturation. Ce régime de perméation peut être relativement sélectif si les autres composants du mélange gazeux sont insolubles dans les condensats ; dans ces conditions, une membrane peut par exemple devenir imperméable à l'hydrogène et ce dernier sera alors évacué avec le rétentat.

(d) Tamisage moléculaire (ou diffusion configurationnelle)

Le transport par tamisage moléculaire est basé sur une discrimination stérique des molécules. Contrairement aux membranes en céramique ou en verre, dont le diamètre moyen des pores est bien supérieur à celui des molécules de gaz (et donc où l'un voire les trois mécanismes précédents peuvent avoir lieu), ceux des zéolithes ou des nanotubes de carbone sont du même ordre de grandeur. Parfaitement adaptées à la séparation de molécules de tailles ou de structures différentes (e.g. récupération de l'hydrogène dans un réacteur de déshydrogénation de naphthènes), certaines membranes qualifiées de hautement sélectives ne

voient pas leur facteur de séparation H_2/N_2 dépasser 10 [24]. Ce résultat, mis en regard des capacités des membranes polymériques schématisées sur la Figure 5, laisse présager de l'inadéquation de ce mode de transport vis-à-vis de la séparation isotopique.

I. A. 1. b) ii. Les membranes denses métalliques

Les membranes denses métalliques se présentent sous forme de films d'épaisseurs variables, dépourvus de pores et pour lesquelles le transport transmembranaire de l'hydrogène se fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion. Le potentiel d'échange permettant ce transfert est une différence de potentiel chimique pouvant se restreindre, selon les applications, à une différence de pression, de concentration ou encore de potentiel électrique [9]. La perméabilité de ces membranes denses est assurée par des différences de propriétés chimiques (adsorbabilité, absorbabilité ou diffusivité) entre le gaz et le matériau membranaire. Le choix d'un matériau (tel qu'un métal) ayant une affinité chimique singulière avec les isotopes de l'hydrogène permet d'assurer une perméabilité quasi-infinie. Le préfixe quasi- est employé afin de tenir compte des quelques atomes de carbone et autre impuretés qui peuvent diffuser le long des joints de grains du réseau métallique ; ceux-ci ne se quantifient cependant qu'à hauteur de quelques parties par billions [25]. La figure ci-dessous rapporte les dépendances en température des perméabilités au protium de quelques métaux purs recensés par Buxbaum [26]:

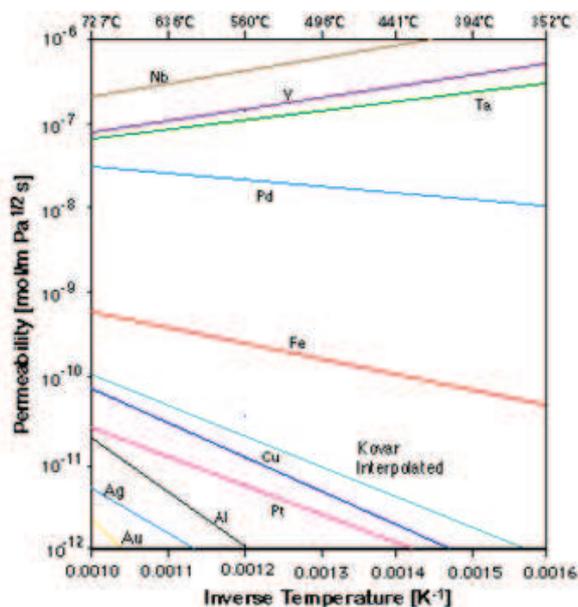


Figure 8 - Dépendance en température de la perméabilité de différents métaux [26]

Il apparaît tout d'abord que les métaux réfractaires (Niobium, Vanadium et Tantale) présentent des perméabilités très élevées ; ajoutant à cela leur excellente tenue en température, et leur faible coût, ils semblent être des candidats idéaux pour des réacteurs membranaires. Néanmoins, leur sensibilité à l'oxydation limite leur utilisation et justifie la nécessité de les allier. Le palladium se démarque ensuite nettement des autres métaux en présentant une perméabilité de presque deux ordres de grandeur supérieure à celle du Fer ; ceci explique donc l'intérêt qu'il a reçu depuis plus d'un siècle et la raison pour laquelle on trouve aujourd'hui plus de 5000 purificateurs d'hydrogène à base de membranes en alliage de palladium installés dans le monde [27].

Si un autre aspect attrayant de ce matériau membranaire est sa facilité de mise en forme. Concernant l'épaisseur de métal, un compromis résistance mécanique vs flux transmembranaire doit être trouvé. En effet, afin de conférer une résistance mécanique suffisante à la membrane, une épaisseur minimale de métal est requise ; les membranes commerciales, fabriquées par un processus de laminage, ont une épaisseur standard avoisinant 150 μm (l'épaisseur la plus faible ayant été portée à notre connaissance est de 5 μm [28]). Le flux transmembranaire de l'espèce perméante est cependant inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Ainsi, afin de préserver au mieux la perméance (rapport entre perméabilité et épaisseur) des

modules membranaires, des membranes asymétriques ont été développées consistant, comme l'illustre la Figure 9, en un dépôt métallique effectué sur un support poreux.

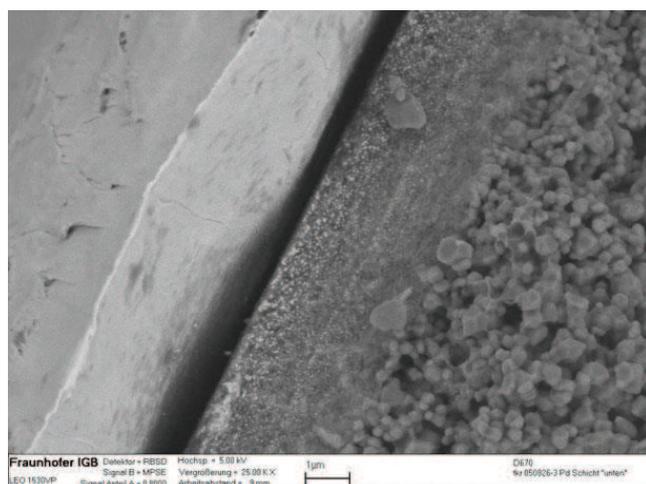


Figure 9 - Image MEB d'un dépôt de palladium (à gauche) effectué par réduction chimique sur un support mixte d'alumine γ au centre et α à droite [29]

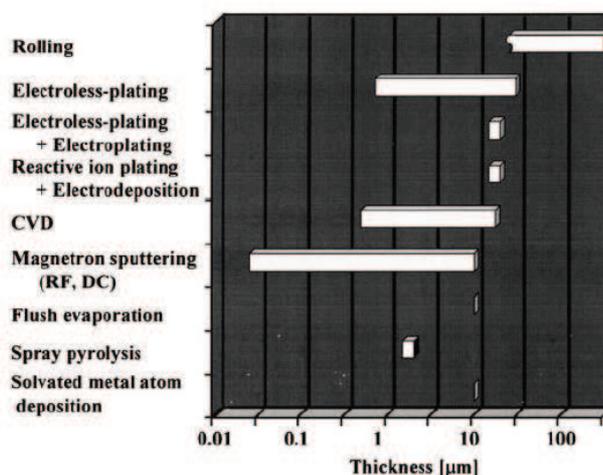


Figure 10 - Techniques de dépôts des couches permselectives sur membranes poreuses [19]

Cette méthode permet ainsi d'une part d'allier la permselectivité des membranes denses à la perméabilité des supports poreux et, d'autre part, d'améliorer la tenue mécanique des modules, notamment aux hautes températures (résistance au fluage). Afin d'assurer un recouvrement de l'intégralité des pores du support tout en maximisant la perméabilité de celui-ci, une couche de matériau microporeux est positionnée sous le dépôt métallique. Uemiya donne (Figure 10), un ordre de grandeur du dépôt métallique obtenu en fonction de la technique employée [19].

I. A. 2. Vers un réacteur catalytique à membrane pour la valorisation de l'eau tritiée

Le présent paragraphe a pour objectif d'introduire les principaux travaux d'investigation effectués sur le traitement des effluents tritiés générés dans les réacteurs à fusion thermonucléaire. A cette fin, le réacteur catalytique à membrane trouve sa place à la fois au sein des systèmes de récupération du tritium généré dans les couvertures tritigènes mais également dans le traitement de l'effluent du tokamak. Le choix du matériau membranaire étant discuté au paragraphe I. B. 2, cette partie se focalise sur les différentes voies de conversion des impuretés tritiées ainsi que sur le choix des catalyseurs les plus adaptés pour y parvenir.

Le développement du projet ITER pose des défis technologiques importants. L'un d'entre eux, et non des moindres, concerne la génération *in situ* de tritium ; en effet, les réserves actuelles de tritium ne permettraient pas d'alimenter un plasma continu d'une centrale électrogène telle que celle du futur démonstrateur DEMO. Pour pallier ce problème, des couvertures tritigènes expérimentales vont être installées et qualifiées sur ITER ; leur principe de fonctionnement se base sur un bombardement neutronique de lithium 6 produisant du tritium selon la réaction :

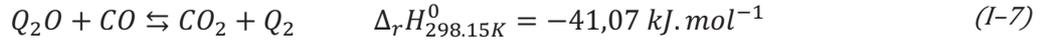


Le neutron utilisé pour cette réaction provient de la réaction de fusion s'effectuant dans le tokamak :



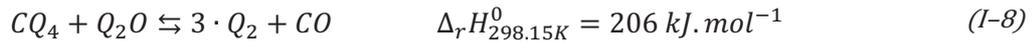
Dans le concept de couverture tritigène HCPB (Helium Cooled Pebble Bed), le tritium généré selon la réaction (I-5) est évacué au moyen d'un courant d'hélium gazeux [30]. Afin de séparer ces deux espèces, Hsu et Buxbaum ont proposé d'utiliser une membrane dense permselective et une analyse technico-économique leur a permis d'identifier l'alliage Zr-Pd comme candidat le plus prometteur [31]. Au vu des

faibles pressions partielles de tritium présentes dans l'alimentation, ils proposent également de recombinaer le tritium avec de l'oxygène dans le perméat afin de maximiser le flux transmembranaire (la pression partielle de l'hydrogène tritié tendant alors vers zéro dans le perméat). Sur ce même concept de perméation oxydante, mais utilisant un alliage Pd-Ag, Violante et ses collaborateurs considèrent que seule une fraction du tritium ayant perméé sera recombinaée en eau tritiée [32]. Ils proposent alors de réduire cette eau tritiée par du monoxyde de carbone selon la réaction de gaz à l'eau (I-7) et de convoyer l'effluent vers un réacteur à membrane en Pd-Ag afin de récupérer sélectivement les isotopes de l'hydrogène sous leur forme réduite Q_2 (le symbole générique Q représentant indifféremment l'un de ces 3 isotopes).



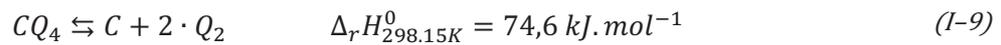
Au vu de la limitation thermodynamique de cette réaction, Willms et Okuno étudièrent son rendement dans un réacteur catalytique à membrane en Pd-Ag [33]. Sur tous les catalyseurs investigués, celui au nickel présenta les meilleures performances [34] permettant d'atteindre des taux de conversion avoisinant 100% dans une plage de fonctionnement comprise entre 500 et 900 °C. Dans des conditions équivalentes, le taux de conversion obtenu dans un réacteur à lit fixe conventionnel excède difficilement 80 % et, suite à l'exothermicité de la réaction, décroît avec l'augmentation température ; ceci illustre donc l'intérêt que présente la paroi permselective.

S'intéressant au traitement des effluents du tokamak, ces auteurs ont également évalué les performances de ce catalyseur sur la réaction de réformage catalytique du méthane.



L'étude de ces deux réactions en réacteur catalytique à membrane mono ou bi-étagé [35], dans des modules mono ou multi-tubulaires [36], en atmosphère tritiée [37] ou non [38] a permis de mettre en avant une amélioration du taux de récupération de l'hydrogène ou du tritium (avec une diminution du débit), une augmentation de la température, un accroissement du ratio CO : H₂O et une diminution du ratio CH₄ : H₂O. Les facteurs de décontamination annoncés (rapport tritium contenu dans l'alimentation / tritium contenu dans le rétentat) varient de 150 à 400 pour un module monotubulaire mono-étagé et pouvant atteindre 5,8.10⁸ dans le cas de l'utilisation de deux réacteurs en série (l'objectif pour ITER étant d'atteindre un facteur de décontamination de l'ordre de 10⁸ [39]).

Les conditions opératoires utilisées (en termes de niveaux de température et composition du mélange réactionnel) entraînent inévitablement la formation de coke par déshydrogénation du méthane selon l'équilibre :



En investiguant les effets de ce dépôt sur 3 types de catalyseurs, Birdsell et ses collaborateurs ont identifié deux effets [35] :

- dans les cas des catalyseurs à base de nickel (Ni/ α -Al₂O₃ et Ni/ γ -Al₂O₃), une augmentation de la perte de charge à la traversée du lit de particules de catalyseur en fonction du temps a été observée. Celle-ci est due à une rupture de ces particules causée par la formation du dépôt au cœur des pores du support en alumine. L'accroissement de la surface spécifique résultant a amélioré le facteur de décontamination en rendant plus aisément accessibles certains sites actifs métalliques ;
- dans le cas du catalyseur à base de platine (Pt/ α -Al₂O₃), seule une diminution du facteur de décontamination a été observée et expliquée comme étant due au blocage des sites actifs par le dépôt de carbone. Ce phénomène semble donc lié au catalyseur utilisé et non au support. En effet, contrairement au cas précédent, le corindon (α -Al₂O₃) n'a pas été endommagé et des essais menés avec un catalyseur bimétallique Pt/Al ont mené au même type de désactivation [36] qui peut être limité (voire évité) par ajout d'un puissant oxydant tel que l'oxygène.

Du fait du faible taux de combustion atteint dans le tokamak d'ITER (environ 0,33%), le recyclage des imbrûlés a intéressé différents laboratoires de recherches. En parallèle du réacteur introduit précédemment, un système alternatif constitué d'une série de perméateurs, réacteur catalytique à lit fixe et réacteur

catalytique à membrane, a été développé (Figure 11) Ce système, baptisé Tokamak Exhaust Processing (TEP) system, est réparti en trois étages :

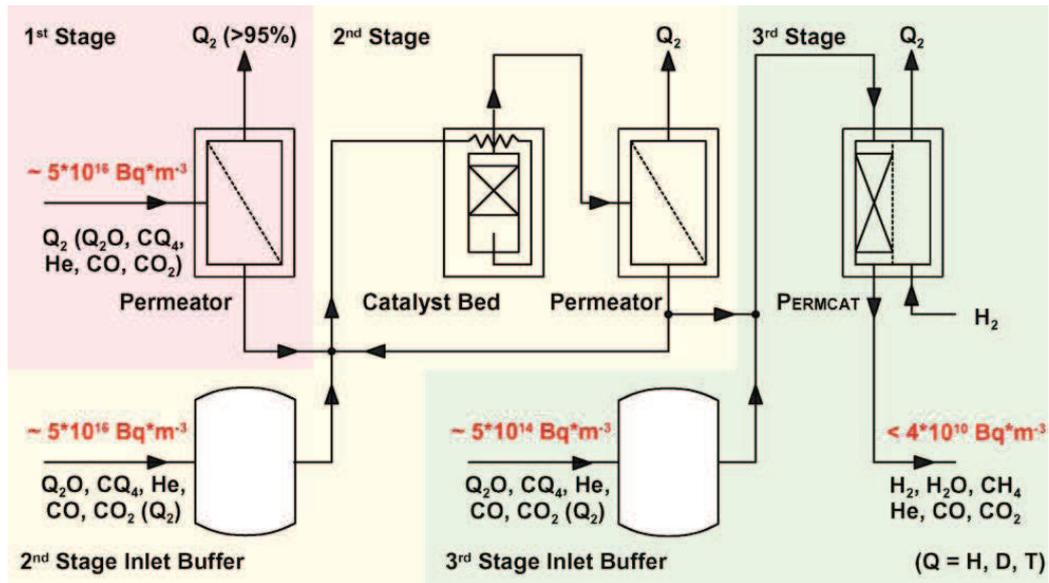


Figure 11 - Schéma de principe de l'unité de traitement de l'effluent du tokamak [40]

Le premier étage évacue les isotopologues du dihydrogène imbrûlés (Q_2) par perméation sélective à travers une membrane en alliage Pd-Ag. Le second effectue une conversion catalytique des isotopologues de l'eau (Q_2O) et du méthane (CQ_4) ; il met en jeu les réactions de gaz à l'eau (I-7) et de réformage du méthane (I-8).

Enfin, le dernier étage est constitué d'un réacteur catalytique à membrane en alliage Pd-Ag utilisant du dihydrogène comme gaz de balayage. En sus des réactions précédentes, ce dernier va être le siège de réactions d'échange isotopique entre les isotopologues de l'eau et du dihydrogène. Des 21 équilibres thermodynamiques en phase gazeuse qui peuvent être écrits depuis la relation générique $Q_2O + Q_2 \rightleftharpoons Q_2O + Q_2$, seuls 9 sont indépendants. Ceux-ci, ainsi que leurs constantes d'équilibre en phase gazeuse, sont fournis ci-dessous [41], [51]:



Du système mentionné ci-dessus, il apparaît deux constats majeurs :

- les équilibres ne sont pas favorables à la dédeutération/détritiation d'eaux ; en effet, les isotopomères de l'eau les plus « légers » sont toujours des réactifs dans le sens direct. Cependant, ils réagissent avec les isotopomères les plus lourds du dihydrogène ; l'utilisation du diprotium (H_2) pour favoriser la dédeutération/détritiation d'eaux semble donc judicieuse. En effet, outre le déplacement direct des réactions (I-10) et (I-12), il va également produire du deutérum d'hydrogène ainsi que du tritium

d'hydrogène respectivement par les réactions (I-16) et (I-17) favorisant à leur tour le déplacement des équilibres des réactions (I-11) et (I-13) ;

- les valeurs des constantes d'équilibre sont proches de l'unité et vont donc conduire à des taux de conversion modérés. En effet, considérant par exemple un mélange équimolaire HTO/H₂, le taux de conversion maximal prédit par l'équilibre (I-12) n'excède pas 29% et un mélange équimolaire D₂O/H₂ atteindra péniblement 23% de taux de conversion selon l'équilibre (I-10).

Ces deux raisons ont donc motivé l'utilisation d'un réacteur membranaire pour la promotion de la dédeutération/détritiation de vapeurs d'eaux.

Un tel réacteur, nommé PERMCAT (pour PERMeator CATALyst) a été utilisé dans l'usine tritium du JET [42]. Constitué de 21 tubes en alliage palladium-argent de 1,59 mm de diamètre et 900 mm de long maintenus dans une calandre en acier inoxydable, il permet de traiter des débits de gaz tritiés de l'ordre de 34 NL.h⁻¹. Des facteurs de décontamination compris entre 1,6.10² et 2.10⁵ ont été mesurés lors d'essais de qualification en laboratoire utilisant un mélange contenant 0,25 %_{mol.} de méthane tritié et 0,5 %_{mol.} de tritium d'hydrogène (d'une activité totale de 4,8.10¹⁴ Bq.m⁻³) alimenté à une pression absolue de 25 mbar. Des analyses de sensibilités ont permis d'identifier un accroissement de celui-ci avec la diminution du diamètre du tube et l'augmentation du débit en dihydrogène de balayage. Le premier s'explique, malgré la diminution de l'aire de la surface de la membrane offerte à la perméation des isotopes, par un accroissement du flux transmembranaire de tritium (lié à une augmentation de la vitesse et donc du nombre de Reynolds). Ceci présente tout de même une limite car la diminution du temps de séjour dans le réacteur (et donc du temps de contact impuretés/catalyseur) induite par l'accroissement du débit volumique d'alimentation conduit à une diminution de ce facteur de décontamination. La pression totale dans la calandre restant constante (100mbar), l'accroissement du débit d'hydrogène de balayage induit deux effets concomitants ayant des répercussions favorables sur les performances du réacteur catalytique à membrane à savoir :

- Un accroissement du flux transmembranaire de tritium lié à une dilution du perméat ;
- Un accroissement du flux transmembranaire de protium suite à une augmentation de sa pression partielle dans la calandre.

L'ajout de réactif supplémentaire et le retrait plus efficace des produits de réaction (HT, T₂) permettent donc de déplacer les équilibres thermodynamiques des réactions d'échange isotopique.

L'accroissement de ce débit présente tout de même l'inconvénient majeur d'accroître la charge de l'unité de séparation des isotopes avec un effluent présentant un taux de dilution du tritium plus important.

Au vu du retour d'expérience encourageant sur ce système, plusieurs études sont en cours depuis le début des années 2000 afin d'améliorer à la fois son efficacité et sa fiabilité en vue de sa future utilisation sur la machine de fusion ITER. A titre d'exemple, il est intéressant de mentionner les efforts qui ont été effectués sur la recherche de l'amélioration de la tenue mécanique des membranes denses. En effet, le problème réside dans le fait que l'hydrogénation des alliages de palladium s'accompagne d'un accroissement de volume conduisant à un allongement de la membrane atteignant jusqu'à 1,5 % de sa longueur initiale [43]. Les membranes sont donc soumises à des déformations pouvant conduire à leur rupture. Pour pallier ceci, des systèmes utilisant des membranes pré-tensionnées, ou ondulées ont été mis en œuvre afin de compenser l'élongation de la membrane et préserver son intégrité [44].

I. A. 2. a) Les réactions d'échange isotopique

S'agissant d'un procédé catalytique, l'amélioration de son efficacité ne pouvait se faire sans une analyse de sensibilité sur les catalyseurs. Alors que les informations relatives aux réactions d'échange isotopique mettant en œuvre des espèces tritiées se font rares celles mettant en œuvre de l'eau lourde (D₂O, HDO) sont plus nombreuses. Il faut tout de même rappeler que la production industrielle de cette dernière a débuté en 1934, par procédé électrolytique, à l'usine de Norsk Hydro à Vemork en Norvège [45]. Ces procédés étant cependant très énergivores, des développements de procédés catalytiques ont rapidement été initiés entraînant dans leur sillage l'étude de catalyseurs permettant l'enrichissement isotopique de l'eau par échange isotopique avec des isotopologues deutérés du dihydrogène. Dès 1936, Hirota et Horiuti [46] ont étudié la cinétique de l'échange isotopique $H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2$ menées en phase liquide à des températures

inférieures comprises entre 70 et 180 °C. Ils ont alors constaté que l'activité catalytique de la réaction d'échange isotopique évolue en fonction du métal utilisé selon l'inégalité $Pt > Ni > Fe > Cu > Au > Ag$. L'efficacité du platine est également mise en avant par les travaux de Sagert et Pouteau qui ont étudié cette réactions sur des métaux nobles du groupe VIII déposés sur un support non poreux de graphite (Graphon) [47]. Dans l'intervalle 140 – 225 °C, il majore les activités surfaciques suivi de l'osmium, du rhodium, du ruthénium, de l'iridium et du palladium. Ces performances expliquent donc le fort intérêt que de nombreux auteurs y ont porté que ce soit comme catalyseur massique (fil de platine) [48] ou déposé sur de la silice [49], du graphite [50] ou du charbon actif [51]. Cependant, le nickel n'est pas en reste. En effet, même si El-Nour et ses collaborateurs identifièrent que le Pt/C a une activité supérieure au Ni/Cr₂O₃, cette différence pourrait partiellement être corrélée au support utilisé [52]. Mărginean et Olariu étudièrent, pour cette réaction d'échange isotopique entre l'eau et le dihydrogène catalysée par du nickel, l'influence de 10 supports différents à savoir [53] : TiO₂, BeO, Al₂O₃, Cr₂O₃, MgO, ZnO, SiO₂, ZrO₂, ThO₂ et UO₂. Ils en ont conclu que les supports les plus efficaces pour la dispersion du nickel sont les oxydes de silice et d'aluminium alors que le moins performant reste l'oxyde de titane. Cependant, ce dernier est, avec le ZrO₂, le meilleur activateur catalytique permettant d'accroître de 3 ordres de grandeur la vitesse de la réaction d'échange isotopique en comparaison, à masse équivalente, avec un catalyseur massique au nickel. Une autre étude montre que le Ni/Fe₂O₃, le Ni/CuO et le Ni/MnO catalysent la réaction d'échange isotopique contrairement au Ni/CeO [54]. Une étude sur le support mixte Cr₂O₃- ZrO₂ révèle qu'à température modérée, ce catalyseur perd de son activité par ajout d'une résistance au transfert de matière en phase liquide associée à la condensation d'eau dans les pores du catalyseur [55]. Chen et Sagert ont également mis en évidence la possibilité d'effectuer cette réaction sur catalyseur mixte Ni-Cr déposé sur de l'alumine [56]. Leur étude a clairement mis en avant l'action du support comme promoteur de la réaction.

Dans le cadre de l'utilisation de réacteurs catalytiques à membranes pour le traitement d'eau tritiée, Glugla a, au travers d'une analyse de sensibilité, mis en avant que le choix du catalyseur ne doit pas se faire uniquement sur des considérations liées aux réactions d'échange isotopique [57]. En effet, le paramètre limitant reste la présence d'espèces carbonées (pouvant être présentes dans l'effluent à traiter) formant, par réformage à la vapeur, du monoxyde de carbone, un élément bien connu pour être un poison des catalyseurs à base de métaux de transition [58] ; ceci vient de la force des liaisons de covalence qu'il crée avec le métal qui évolue dans l'ordre $CO > CH_4 > CO_2 > H_2O > H_2$. Le monoxyde de carbone va donc bloquer les sites de chimisorption du catalyseur empêchant par là même les réactions de surface entre les autres espèces (notamment l'eau et l'hydrogène). Leurs résultats conduisent donc à des conclusions similaires à celles annoncées par Willms et Okuno à savoir que le nickel semble être le candidat le plus prometteur [33].

Malgré la quantité significative d'écrits parus sur cette thématique (dont ce document n'aurait la prétention de lister de manière exhaustive), très peu traitent de la mécanistique et de la cinétique de la réaction. De ses mesures de cinétique expérimentale, Hannerz [59] conclut qu'il est nécessaire de considérer que le dihydrogène et l'eau subissent une chimisorption dissociative à la surface du catalyseur (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson). A contrario, Rolston et Goodale [60] considèrent que, pour un catalyseur Pt/Al₂O₃, seul le dihydrogène subit une chimisorption dissociative à la surface des sites actifs de platine alors que les molécules d'eau sont adsorbées sur l'Alumine avoisinante. Ce modèle a par la suite été repris par Miyamoto et ses collaborateurs pour être adapté à un catalyseur massique au platine [61]. Le mécanisme réactionnel comprenait alors 5 étapes : adsorption de l'eau, adsorption dissociative du dihydrogène sur le platine, échange isotopique entre espèce moléculaires adsorbées et espèces radicalaires chimisorbées, désorption de la molécule d'eau et recombinaison et désorption du dihydrogène. Kawakami et ses collaborateurs ont étendu ce modèle afin de prendre en compte l'influence du transport intraparticulaire des réactifs et des produits [62].

Il apparaît cependant que ces études de cinétique réactionnelle ne présentent un réel intérêt que pour les applications à basses températures (i.e. inférieures à 100 °C). Au-delà de ce seuil, les échanges sont pilotés par le transfert de quantité de matière et les réactions peuvent être considérées comme équilibrées. C'est notamment sur ce constat que sont basés les développements de modèles de réacteurs catalytiques à membranes [63] [64] [65].

De cette partie ayant permis d'introduire les principes fondamentaux du fonctionnement des réacteurs catalytiques à membranes ainsi que des catalyseurs utilisés pour les réactions d'échange isotopique à la base

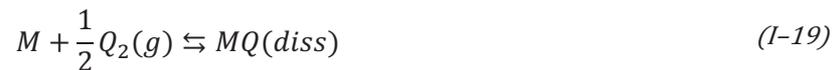
de la décontamination de vapeurs d'eaux tritiées, il ressort que les membranes denses sont les plus à même d'assurer une purification in situ des produits de réactions que sont les isotopologues du dihydrogène grâce à leur sélectivité quasi-infinie. Cette aptitude toute particulière est un réel avantage pour la revalorisation du tritium car le perméat peut être acheminé directement vers une unité de cryodistillation permettant la séparation isotopique des divers isotopologues du dihydrogène.

Ainsi, un perméat contenant exclusivement les dites espèces permettra de s'affranchir d'unités de purifications intermédiaires. Au vue de l'importance que représente cette étape de perméation transmembranaire, la prochaine section se propose d'en détailler la mécanistique afin d'identifier des axes de modélisation utilisables pour le développement d'un modèle phénoménologique de RCM.

I.B. La perméation gazeuse par membrane dense

I. B. 1. Le mécanisme de solution diffusion

L'hydrogène a la capacité de se dissoudre dans une gamme variée de métaux et d'alliages pour former soit des solutions solides interstitielles (son faible rayon atomique – 0,3 Å – lui permet d'occuper les sites interstitiels octaédriques et/ou tétraédriques de certains métaux) soit de précipiter sous forme d'hydrures (deutéures ou tritiures) métalliques. Certains systèmes nécessitent des pressions et températures importantes pour absorber l'hydrogène alors que d'autres forment aisément des hydrures stables. De même, alors que des métaux voient rapidement leurs propriétés mécaniques décroître (fragilisation) d'autres sont capables d'absorber plus d'atomes d'hydrogène que n'en contient le dihydrogène liquide (i.e. 6,5 atomes_H/cm³_{MgH₂} contre 4,2 atomes_H/cm³_{H₂liquide}) [66]. Cette absorption réversible est initiée par une chimisorption dissociative de dihydrogène gazeux:



Avec M le métal de transition absorbant.

L'impression d'une différence de potentiel permettant de transporter cet hydrogène dissous est la base du principe de perméation gazeuse par membrane dense dont le mécanisme comporte 7 étapes :

1. Transport du soluté en phase gaz du cœur de l'écoulement jusqu'à la surface de la membrane
2. Chimisorption dissociative du soluté à la surface de la membrane
3. Solubilisation du soluté de la surface au cœur de la membrane
4. Diffusion du soluté dissous au cœur de la membrane
5. Transition des espèces atomiques de la matrice solide à la surface de la membrane
6. Recombinaison des espèces atomiques et désorption des molécules
7. Transfert des molécules gazeuses de la surface de la membrane au cœur de l'écoulement

Outre les étapes 1 et 7, qui ont trait aux domaine du transport du soluté en phase gazeuse, il apparaît que ce mécanisme fait appel à la fois aux propriétés de surface du métal (étapes 2 et 6), au même titre qu'un catalyseur, mais également aux propriétés volumiques de celui-ci (étapes 3 à 5) et plus particulièrement à sa capacité à accueillir en son sein une grande quantité d'hydrogène.

I. B. 1. a) Adsorption/Désorption de l'hydrogène

On parle d'adsorption lorsque l'interaction entre le gaz et la surface métallique conduit à une situation dans laquelle l'espèce (adsorbat) reste à une très courte distance de cette dernière. Le système est alors à l'état d'équilibre thermodynamique :



Au cours de son approche, la molécule est soumise à différentes forces d'interactions avec la surface : celles-ci peuvent être classées en fonction de leur nature physique.

I. B. 1. a) i. La physisorption

L'adsorption physique ou physisorption se caractérise par l'absence de liaison chimique covalente entre l'adsorbat et la surface. Lorsqu'une molécule évolue au voisinage d'une surface métallique, elle est tout d'abord soumise à des forces attractives de type van der Waals ; ces dernières étant de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [67], elles ne sont pas suffisantes pour dissocier le dihydrogène ou le dideuterium dont les énergies de liaisons sont respectivement de $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $444 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [68]. Également soumise à des forces répulsives de type Pauli, la molécule va trouver un point d'équilibre (minimum d'énergie potentielle) à une distance de la surface de l'ordre d'un rayon moléculaire. Cette distance d'équilibre peut être déterminée à partir de l'expression du potentiel de Lennard-Jones (Figure 12) ; cette dernière doit cependant être modifiée afin de tenir compte du fait que les interactions ne s'établissent plus entre deux molécules mais entre une molécule et plusieurs atomes de la surface [69].

I. B. 1. a) ii. La chimisorption dissociative

A très courte distance, il y a recouvrement entre le cortège électronique et de l'adsorbat et celui de la surface métallique. Dans ces conditions, le modèle de van der Waals n'est plus valable et les perturbations engendrées vont être à l'origine de transferts de charges donnant naissance à des liaisons de covalence entre le métal et l'adsorbat. Lorsqu'il s'agit d'un adsorbat moléculaire, le réarrangement des couches électroniques peut conduire à la formation de nouvelles espèces par dissociation. A quelques exceptions près, la chimisorption est un phénomène exothermique.

En 1932, Lennard-Jones proposa un modèle monodimensionnel représentant l'évolution de l'énergie potentielle d'une molécule (et de ses produits de dissociation) en fonction de leur éloignement par rapport à la surface [70] :

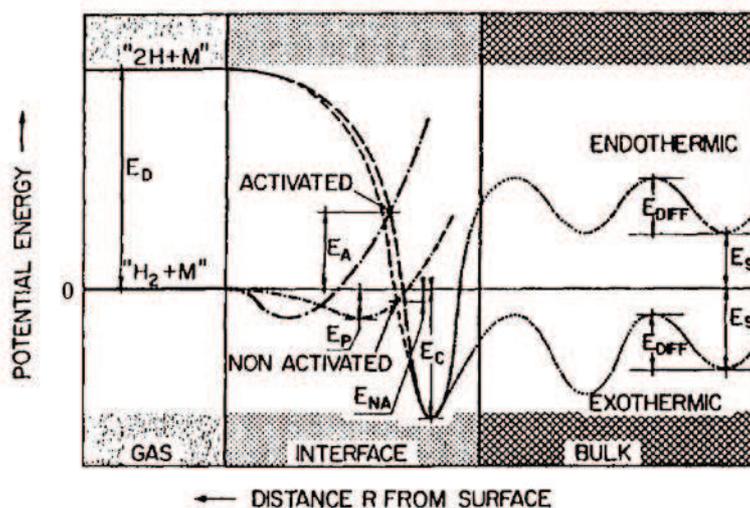


Figure 12 - Courbes d'énergies potentielles de la chimisorption activée (e.g. Ag, Cu) et non activée (e.g. Pd, Ni) du dihydrogène sur une surface métallique propre [71]

Dans cette représentation, la référence de l'énergie potentielle est prise pour la molécule à une distance infinie de la surface et a pour valeur $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ou eV). Dans ces conditions, les énergies potentielles des différents états sont égales aux différences d'enthalpies nécessaires pour les atteindre ; les deux courbes d'énergies potentielles en phase gaz sont alors séparées par l'énergie de dissociation du dihydrogène E_D . Selon le système métal-adsorbat, la molécule peut nécessiter une énergie d'activation (notée E_A) pour atteindre l'état dissocié chimisorbé : le système Cu_2H_2 en est l'exemple de référence car aucune dissociation spontanée n'est observée à des températures inférieures à 300K [71]. Cette barrière de potentiel peut être abaissée par l'utilisation de métaux de transition ; en effet, il a été observé que ces derniers, dont le point commun est la présence de lacunes dans le remplissage de leur couche électronique d, ont la capacité de catalyser cette réaction. Ainsi, le nickel, le palladium ou le platine catalyseront beaucoup mieux la chimisorption dissociative des isotopologues du dihydrogène que le Vanadium, le niobium ou le tantale. En

revanche, cette activité devient nulle lors de la saturation de la bande d ; il en résulte que le cuivre, l'argent et l'or n'ont aucune activité dissociative.

D'autre part, les atomes métalliques avoisinant celui établissant la liaison de covalence vont également influencer l'approche de la molécule de dihydrogène. Ainsi, suite à une variation du nombre de coordinations, les quantités d'hydrogène adsorbées seront différentes selon la structure atomique de la surface (présence d'adatoms, de marches ou de terrasses) ou même le plan de Miller exposé à l'adsorbat [71].

Enfin, le dernier phénomène influençant l'adsorption est l'état de surface du métal. En effet, la cinétique d'adsorption dépend du taux de recouvrement de la surface ; la présence d'impuretés (apportées par la phase gazeuse ou adsorbées au préalable) peut induire un blocage des sites d'adsorption ou une modification de l'établissement de la liaison de covalence M-H [72]. Sur la Figure 13 sont représentées des courbes de prises de masse de poudres de palladium et d'alliage palladium-argent résultant d'analyses thermogravimétriques menées sur leur oxydation sous air entre 150 °C et 900 °C. L'alliage présente une meilleure résistance à la pollution de surface car la quantité d'oxyde formée (environ 3 % de la masse de l'échantillon) est bien moins importante que dans le cas de la poudre de palladium pur (environ 14 % de la masse de l'échantillon). De plus, cette résistance est d'autant plus efficace que la température est élevée. En effet, la quantité maximale formée se situe autour de 550°C pour l'alliage alors que dans le cas du palladium pur, elle atteint un pallier entre 700 °C et 800 °C ; de tels résultats ont également été reportés pour l'empoisonnement au monoxyde de carbone, au sulfure d'hydrogène et à l'eau [6].

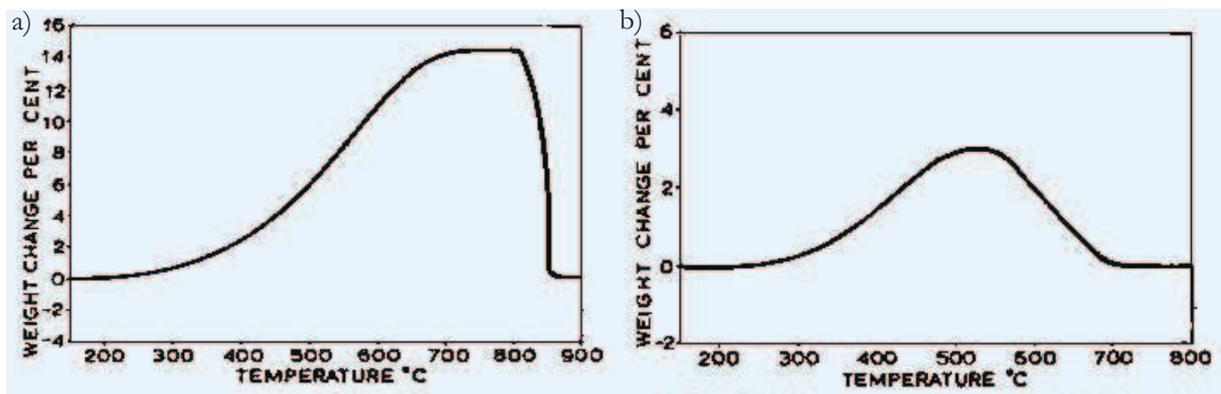


Figure 13 - Analyse thermogravimétrique de l'oxydation à l'air (P_{atm}) de poudre de palladium (a) et d'alliage palladium-argent à 69,7 %_{at} (b) [73]

Ce paragraphe met en avant l'intérêt du caractère d du métal, première propriété ayant un poids majeur dans la sélection du métal utilisé comme matériau membranaire. Il est d'ailleurs intéressant de noter que, de par la similarité des phénomènes mis en jeu, ce même caractère est observé dans le choix d'un catalyseur métallique [74]. Une fois cet état chimisorbé atteint, les isotopes de l'hydrogène vont pénétrer à l'état atomique dans le métal et être transportés en son sein ; ce sont les étapes d'absorption et de diffusion.

I. B. 1. b) Absorption de l'hydrogène

L'étape d'absorption va permettre à l'atome d'hydrogène d'être, depuis son état chimisorbé, solubilisé au sein de la membrane selon la relation suivante :



Les capacités d'absorption d'un métal dépendent à la fois de critères géométriques (structure cristallographique et paramètre de maille) et électroniques. En effet, l'hydrogène occupera préférentiellement les sites octaédriques d'un métal de structure cubique face centrée et les sites tétraédriques d'une structure cubique centrée. La Figure 14 répertorie les variations d'enthalpies d'absorption (notées E_s sur la Figure 12) de l'hydrogène dans certains éléments.

Il apparaît que l'absorption de l'hydrogène est endothermique dans la plupart des métaux de transition ; celle-ci croît donc avec l'augmentation de température. Ceci n'est cependant pas le cas pour le niobium, le vanadium, le tantale et le palladium. Les 3 premiers, de structure cristalline cubique centrée, peuvent absorber d'importantes quantités d'hydrogène mais leurs faibles propriétés de surface, mises en lumière au paragraphe précédent, limitent leur utilisation. C'est la raison pour laquelle ces membranes sont en général recouvertes d'un film en palladium afin d'améliorer leurs propriétés [75].

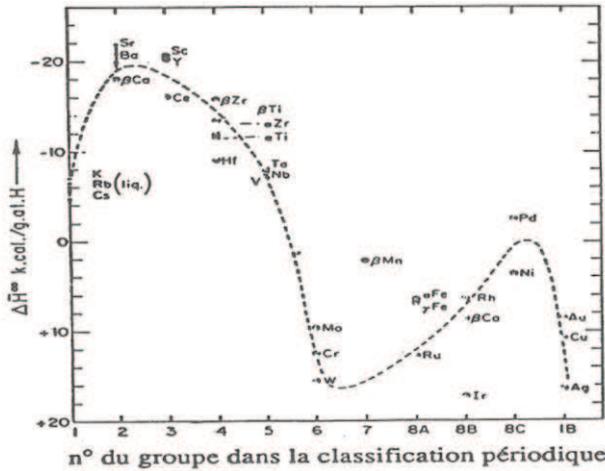


Figure 14 - Variation d'enthalpie d'absorption de l'hydrogène dans quelques éléments [72]

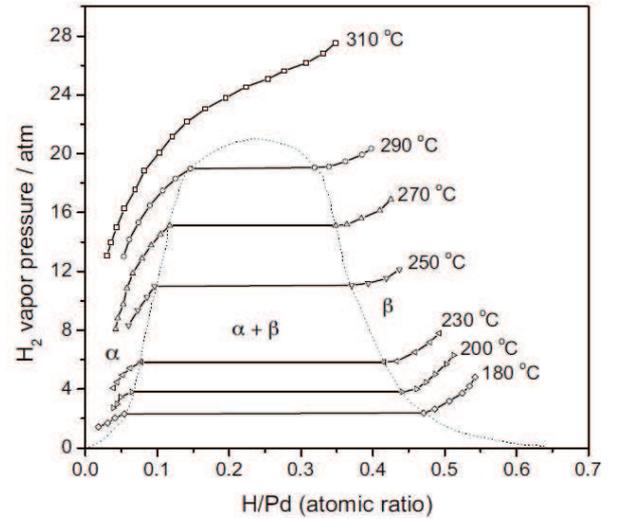
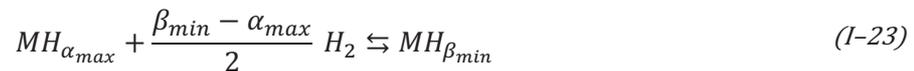


Figure 15 - Diagramme Pression-Composition-Température du système palladium-hydrogène [76]

L'évolution de la quantité d'hydrogène absorbée dans un métal est généralement représentée en fonction de la pression partielle en dihydrogène dans un diagramme pression-composition-température tel que celui représenté sur la Figure 15. L'enveloppe de phases y délimite trois régions [77] : une première phase solide homogène (notée α) dans laquelle le dihydrogène est en équilibre avec le métal selon la relation (I-19). Dans cette plage de fonctionnement, la concentration en hydrogène dissous évolue comme la racine carrée de la pression partielle en dihydrogène à la constante de Sieverts K_S près [78] ; cette dernière correspond à la constante d'équilibre de la relation (I-22) écrite pour le premier isotope de l'hydrogène :

$$c_H = K_{S,H} \sqrt{P_{H_2}} \quad (I-22)$$

Lorsque l'équilibre de solubilité est atteint (point nommé α_{max}), le protium additionnel précipite sous forme d'hydrure (ou phase β) de composition β_{min} ; à ce stade, le système devient monovariant (les deux espèces - palladium et protium - co-existent sous 3 phases - métal, hydrure et gaz). Ainsi, l'équilibre (I-23) ne peut s'établir qu'à température et pression (appelée pression de plateau) fixées :



Cette pression de plateau augmente avec la température jusqu'à atteindre un point critique de coordonnées [79] $T_C = 293 \text{ °C}$ et $P_C = 20,15 \text{ bar}$ où les deux courbes de l'enveloppe de phase se rejoignent pour une composition $\alpha_{max,C} = \beta_{min,C} = 0,29$ (correspondant à 22,5% atomique, H). Au-delà de ce point, le domaine supercritique offre une miscibilité parfaite des deux composés en phase α . L'expression de Sieverts subit alors une modification empirique afin de tenir compte des spécificités de cette phase [78] :

$$\ln \left(\frac{\kappa - c_H}{c_H} \sqrt{P_{H_2}} \right) = \ln(K_{S,H}) - \frac{A}{\kappa \mathcal{R} T} c_H + \frac{B}{\kappa^3 \mathcal{R} T} c_H^3 \quad (I-24)$$

Où A et B sont deux paramètres ajustables (exprimés en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et κ un coefficient de conversion entre la concentration molaire en hydrogène dissous c_H exprimée en $\text{mol}_H/\text{m}^3_{\text{Pd}}$ et son pendant atomique exprimé en atomes de protium par atome de palladium.

Une fois la phase α disparue, on observe une nouvelle phase homogène (notée β) dans laquelle l'hydrogène est en solution solide interstitielle avec l'hydrure métallique.

Comme représenté sur la Figure 16, ce changement de phase provoque un fort accroissement du paramètre de maille du réseau cristallin du palladium. Outre l'expansion volumique qui s'en suit (de l'ordre de 10% à température ambiante pour le système Pd-H [80]), la coexistence de ces deux phases va générer des contraintes mécaniques importantes pouvant, comme l'illustre la Figure 17, conduire à des déformations significatives. Cette expansion ne semble cependant pas être dépendante du métal hôte : il a été calculé que l'ajout d'un atome d'hydrogène provoque une expansion volumique relative $\Delta V = 2,9 \text{ \AA}^3$ dans un cristal à maille cubique face centrée [81].

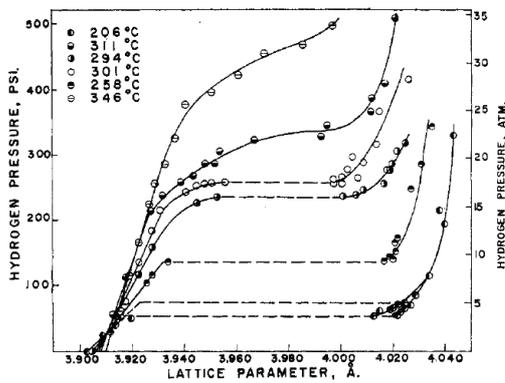


Figure 16 - Isothermes d'évolution du paramètre de maille en fonction de la pression en dihydrogène pour le système Pd-H [82]

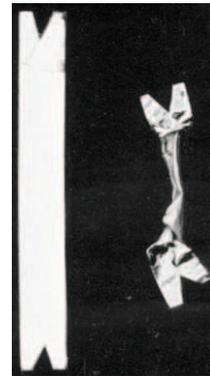


Figure 17 - Photographie d'un coupon de palladium après (droite) 30 cycles de chauffe/refroidissement sous H_2 . le coupon de gauche, en alliage Pd-Ag, donne sa taille initiale [83]

Il apparaît cependant qu'allier le palladium permet de limiter cette variation du paramètre de maille en abaissant les coordonnées du point critique.

Alliage	Pd	Pd ₉₅ Ag ₅	Pd ₉₀ Ag ₁₀
Paramètre de maille Å	3,890	3,899	3,907

Tableau 1 - Valeurs du paramètre de maille de différents alliages à 25°C [84]

Ce phénomène, illustré dans le Tableau 1, s'explique par une augmentation du volume des sites octaédriques avec l'ajout d'argent dont les électrons de la bande 5s vont remplir les lacunes de la bande 4d du palladium ; ceci aura donc également pour effet d'accroître la solubilité de l'alliage.

I. B. 1. c) Diffusion de l'hydrogène

Une fois dissous dans le métal, l'hydrogène va migrer sous l'influence d'une différence de potentiel chimique qui, ramenée à une différence de concentration, permet de quantifier la densité de flux transmembranaire en régime permanent par la seconde loi de Fick :

$$J_Q = -D_{s,Q} \frac{dC_Q}{dx} \quad (I-25)$$

Grâce à la grande mobilité de l'hydrogène, des coefficients du même ordre de grandeur que ceux obtenus habituellement en phase liquide (i.e. $10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) ont été reportés pour des métaux à haute diffusivité tels que le Vanadium [85].

Dans les domaines de fonctionnement usuels des membranes denses métalliques (i.e. 200 - 600 °C), il est communément admis que l'hydrogène diffuse au sein de la membrane par sauts successifs de sites actifs en sites actifs [86]. Les barrières de potentiels que doit franchir l'atome sont représentées dans la partie droite de la Figure 12. Dans ce mécanisme thermiquement activé, la fréquence des sauts est donnée par :

$$\Gamma_Q = \nu_Q \exp\left(-\frac{E_{diff,Q}}{k_B T}\right) \quad (I-26)$$

En combinant cette expression avec la définition du coefficient de diffusion d'un soluté dans un métal :

$$D_{S,Q} = a^2 \Gamma_Q \quad (I-27)$$

Il vient

$$D_{S,Q} = a^2 \nu \exp\left(-\frac{E_{diff,Q}}{k_B T}\right) \quad (I-28)$$

La dépendance en température de ce coefficient de diffusion peut également être écrite sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$D_{S,Q} = D_{S,Q}^0 \exp\left(-\frac{E_{diff,Q}}{R T}\right) \quad (I-29)$$

Volkl et Alefeld ont compilé les données de plus de 25 auteurs et ont déterminé, par régression, que les valeurs les plus probables du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation du coefficient de diffusion du protium dans le palladium sont respectivement de $D_{S,H}^0 = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_{diff,H} = 22,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [87].

D'une manière générale, comme l'illustre la Figure 18, allier le palladium a des conséquences néfastes sur la diffusion de l'hydrogène et ce, que ce soit avec un élément réduisant le paramètre de maille (Cu, Fe) ou le dilatant (Ag, Au).

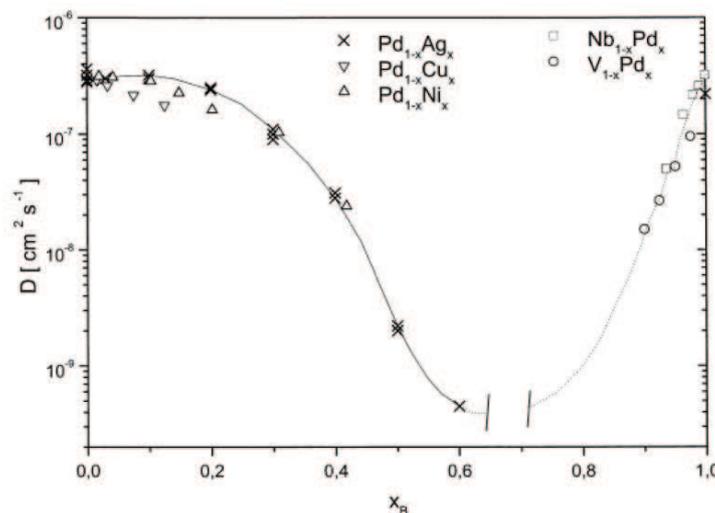


Figure 18 - Évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène, à température ambiante, dans différents alliages de palladium en fonction de leur teneur en second élément [88]

Barlag et ses collaborateurs expliquent la présence d'un minimum dans leur courbe par le fait que l'ajout de faibles quantités d'un élément de plus faible solubilité (Ag, Ni, Cu) bloque partiellement les sites de diffusion énergétiquement plus favorables ; comme l'illustre le Tableau 2, ceci est en accord avec les mesures effectuées par Holleck qui met en avant le fait que l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion croît avec la teneur en Argent de l'alliage [89].

Alliage	$D_{S,H}^0$ (m ² .s ⁻¹)	$E_{diff,H}$ (kJ.mol ⁻¹)
Pd	2,94.10 ⁻⁷	22,0
Pd ₉₀ Ag ₁₀	2,69.10 ⁻⁷	22,2
Pd ₈₀ Ag ₂₀	2,33.10 ⁻⁷	22,3
Pd ₇₀ Ag ₃₀	2,21.10 ⁻⁷	24,7
Pd ₆₀ Ag ₄₀	1,50.10 ⁻⁷	26,4

Tableau 2 - Évolution des paramètres de la loi d'Arrhénius du coefficient de diffusion du protium dans différents alliages palladium-argent

Malgré la différence significative d'énergie de diffusion des alliages à base de Cuivre et ceux à base d'argent (plus d'un ordre de grandeur) la Figure 18 met en avant un comportement similaire du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans chacun d'eux. Ceci explique le fait qu'au même titre que le nickel, le cuivre a un effet constricteur de mailles ; ainsi, le gain d'énergie par rapport à l'argent obtenu grâce à l'abaissement de la barrière de potentiel de diffusion est perdu par la diminution du paramètre de maille, comme l'illustre la relation (I-27).

Enfin, l'ajout de faibles quantités de palladium dans des métaux de structures cubiques centrées diminue le coefficient de diffusion de ces derniers ; dans ce cas, le palladium agirait comme piège à hydrogène.

Des travaux complémentaires effectués par Volkl et Alefeld ont mis en avant l'impact de la structure cristalline sur le coefficient de diffusion. En effet, grâce à l'utilisation de l'alliage de cuivre Pd₄₇Cu₅₃, qui, selon le protocole de fabrication, peut être synthétisé avec une structure cristalline cubique centrée et cubique face centrée, ils ont pu mesurer un abattement d'un ordre de grandeur sur l'énergie d'activation prenant pour valeurs $E_{diff,H,Pd_{47}Cu_{53},cfc} = 33,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{diff,H,Pd_{47}Cu_{53},cc} = 3,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [87].

I. B. 2. Flux de perméation de l'hydrogène

Comme il a été mis en avant dans les précédents paragraphes, la perméation de l'hydrogène au travers d'une membrane dense se compose d'une succession d'étapes élémentaires possédant des cinétiques propres. Dans le cas des membranes à base de palladium, il a été souligné qu'au vu de leur activité de surface importante, les phénomènes de chimisorption dissociative et désorption présentent des cinétiques telles qu'ils peuvent être considérés à l'équilibre thermodynamique. Les travaux de Ward et Dao ainsi que ceux de Kizu et de ses collaborateurs permettent de mettre en évidence le fait que la cinétique du transport par diffusion de Fick est limitante lorsque les conditions opératoires respectent les 3 conditions suivantes [90] :

- une pression partielle en dihydrogène (Q_2) supérieure au pascal ;
- une épaisseur de membrane supérieure au micromètre ;
- une température opératoire supérieure à 300°C.

Dans ces conditions, l'hypothèse de Sieverts reste applicable et en combinant son expression (I-22) avec celle de la densité de flux transmembranaire (I-25), il vient la relation de Richardson :

$$J_Q^{perm} = -D_{S,Q} K_{S,Q} \frac{d\sqrt{P_{Q_2}}}{dx} \quad (I-30)$$

Après intégration dans un cylindre de longueur L , de diamètre intérieur $d_{memb} - 2\delta$ et extérieur d_{memb} avec les conditions aux limites $P([d_{memb} - 2\delta]/2) = P^{ret}$ (la pression partielle dans le rétentat) et $P(d_{memb}/2) = P^{perm}$ (la pression partielle dans le perméat), il vient le flux de perméation \dot{N}_Q :

$$\dot{N}_Q = D_{S,Q} K_{S,Q} \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{d_{memb}}{d_{memb} - 2\delta}\right)} \left(\sqrt{P_{Q_2}^{ret}} - \sqrt{P_{Q_2}^{perm}} \right) \quad (I-31)$$

Dans cette expression apparaît le terme de perméabilité ϕ se définissant comme le produit solubilité-diffusion :

$$\phi_Q = D_{s,Q}K_{s,Q} \quad (I-32)$$

Sa dépendance en température suit donc tout naturellement une loi de type Arrhénius dont l'énergie d'activation sera la somme des énergies de solubilisation et de diffusion [72].

Il apparaît donc que le flux transmembranaire est amélioré par l'accroissement de température, de la différence de pression transmembranaire et la diminution de l'épaisseur de la membrane. Pour des raisons mécaniques évidentes, les deux derniers paramètres sont incompatibles. De ce fait, des efforts ont été fournis à la fois dans le développement et l'amélioration de membranes supportées (afin de combiner résistance mécanique et sélectivité) mais aussi dans le développement d'alliages de plus en plus perméables. Quelques valeurs de perméabilités sont données pour différents alliages dans le Tableau 3.

Alliage (composition massique)	ϕ_H (mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5})	Référence
Pd	1,34.10 ⁻⁸	[92]
Pd	1,20.10 ⁻⁸	[89]
Pd ₇₅ Ag ₂₅	1,65.10 ⁻⁸	[93]
Pd ₇₅ Ag ₂₅	2,00.10 ⁻⁸	[89]
Pd ₉₅ Au ₅	1,47.10 ⁻⁸	[94]
Pd ₈₀ Au ₂₀	0,58.10 ⁻⁸	[94]
Pd ₈₀ Cu ₂₀	0,267.10 ⁻⁸	[92]
Pd ₆₀ Cu ₄₀	0,646.10 ⁻⁸	[92]
Pd ₆₀ Cu ₄₀ (Structure cubique centrée)	1,48.10 ⁻⁸	[92]
Pd ₄₇ Cu ₅₃	0,107.10 ⁻⁸	[92]
Pd _{94,25} Ce _{5,75}	2,44.10 ⁻⁸	[95]
Pd ₉₅ Ru ₅	0,454.10 ⁻⁸	[94]
Pd ₉₀ Ni ₁₀	0,261.10 ⁻⁸	[94]
Pd ₉₃ Fe ₇	0,047.10 ⁻⁸ (T = 200 °C)	[96]
Pd ₉₂ Gd ₈	5,31.10 ⁻⁸	[97]
Pd _{88,7} Gd _{6,3} Ag ₅	5,33.10 ⁻⁸	[97]
Pd _{85,3} Y _{4,7} Ag ₁₀	3,71.10 ⁻⁸	[97]
Pd _{92,5} Y _{7,5}	5,60.10 ⁻⁸	[98]
Pd ₉₂ Y ₈	3,92.10 ⁻⁸	[97]
Pd ₉₂ Y ₈	5,52.10 ⁻⁸	[95]
Pd ₉₀ Y ₁₀	4,26.10 ⁻⁸	[99]

Tableau 3 - Perméabilités au protium de différents alliages à base de palladium à T=350°C

Peu de matériaux présentent des perméabilités bien plus élevées que le palladium pur. Les valeurs exceptionnellement élevées de l'Yttrium et du Gadolinium ont été identifiées comme étant dues à un accroissement de solubilité [97] résultant de diminution de la compacité de l'alliage. L'Argent présente la même tendance mais souffre, comme l'indiquent les travaux d'Uemiya et de ses collaborateurs [100], d'un accroissement de la barrière de potentiel de diffusion du fait de l'éloignement des sites actifs. De par la définition même de la perméabilité, l'évolution antagoniste de ces deux paramètres conduit à un optimum de composition défini à 23 %_{mass} en Argent.

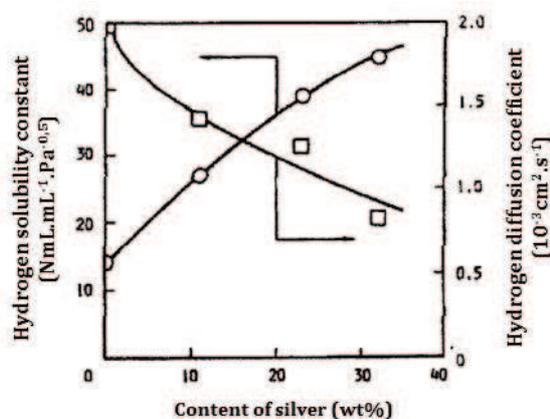


Figure 19 - Évolution des coefficients de diffusion et solubilités de l'alliage palladium-argent en fonction de la teneur en argent [100]

Malgré le faible intérêt que semblent présenter les alliages à base d'or, Rodina et ses collaborateurs rapportent une très nette amélioration de la tenue mécanique de la membrane. En effet, alors que le palladium pur et l'alliage Pd₈₀Ag₂₀ montrent des déformations visibles après respectivement 20 à 30 et 50 à 70 cycles répétés de chauffe et refroidissement (20 – 520 °C) sous dihydrogène pur, l'alliage Pd₉₂Au₈ n'est affecté qu'au bout de 200 cycles, Pd₇₃Ag₂₄Au₃ après 300 cycles et Pd_{73.74}Ag₂₀Au₅Ru_{1.26} après 2000 cycles. Ils notent également les mêmes tendances pour les alliages à base de nickel avec des déformations apparaissant au bout de 2500 cycles pour l'alliage Pd₈₅Ag₁₀Ni₅ et après plus de 3000 cycles pour l'alliage Pd_{94.5}Ni_{5.5}.

Si la diffusion transmembranaire n'est pas l'étape limitante, deux cas de figure peuvent apparaître :

- la dissociation du dihydrogène moléculaire est la seule étape limitante ; dans ce cas, la dépendance du flux à la pression partielle devient linéaire (loi de Henry) ;
- toutes les étapes contribuent à hauteur équivalente à la cinétique du transport ; l'exposant de la pression partielle évolue entre 0,5 et 1 correspondant aux deux cas extrêmes identifiés ci-avant.

Certains paramètres tels que la contamination de surface, notamment au CO [101] et à l'H₂S [92], peuvent limiter la cinétique de chimisorption dissociative mais la plupart des cas reportés dans la littérature concernant des exposants ayant des valeurs intermédiaires sont liés à des phénomènes limitant l'approche du dihydrogène moléculaire tels que la diffusion moléculaire dans le support poreux de membranes asymétriques [100] ou la polarisation de concentration liée à la présence d'espèces non perméantes dans l'alimentation [102].

Enfin, il reste à noter que des déviations de la loi de Sieverts ont été rapportées suite à des défaillances lors de la préparation de la membrane. En effet, la diminution de l'épaisseur de la membrane métallique peut entraîner l'apparition de trous (défaut de bouchage des micropores du support) ; celle-ci s'accompagne cependant d'une brusque chute de la sélectivité à l'hydrogène. L'homogénéité de l'alliage peut également en être la cause ; Uemiya et ses collaborateurs rapportent que dans le cas d'un alliage palladium-argent, des atomes d'Argent peuvent migrer préférentiellement en surface et ainsi diminuer fortement les propriétés de surface [103]. C'est notamment le cas qu'ont rencontré Jayaraman et Lin reportant, pour les mêmes conditions opératoires que celles d'Uemiya et de ses collaborateurs, un accroissement de l'énergie d'activation liée au processus de solubilisation de près de 48% [104] uniquement due à une perte de l'efficacité de dissociation du dihydrogène.

I. B. 3. Effet isotopique

La plupart des données disponibles dans la littérature traitent des interactions métal protium. Même si, d'un point de vue strictement qualitatif, il existe de grandes similitudes entre le protium, le deutérium et le tritium, ne pas considérer d'effet isotopique lors de la perméation pourrait conduire à des résultats erronés. En effet, il est intéressant de noter que l'écart de masse relatif entre les isotopes de l'hydrogène est le plus important de toute la classification périodique.

Les conséquences de cette variation du nombre de protons dans le noyau est particulièrement bien visible sur les propriétés thermodynamiques des solutions solides obtenues avec les différents isotopes. La Figure 20 illustre notamment qu'à température donnée, la pression de plateau croît avec la masse de l'isotope.

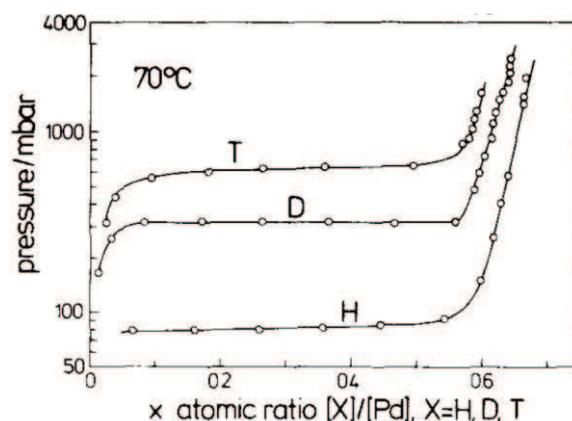


Figure 20 - Diagramme pression-composition des trois isotopes de l'hydrogène à 70°C [105]

D'autre part, la composition maximale de la solution solide α (α_{\max}) augmente également suivant la même tendance alors que la composition minimale de la phase d'hydrure (β_{\min}) suit une tendance opposée. Ceci implique donc que la température critique de l'enveloppe de miscibilité des phases α et β respecte l'inégalité suivante : $T_{C,T} < T_{C,D} < T_{C,H}$. D'une manière générale, le tritium est donc moins soluble que le deutérium qui, à son tour, l'est moins que l'hydrogène. Les pressions partielles nécessaires à la solubilisation d'une même quantité d'isotope sont plus importantes, conduisant par là même à des valeurs de constantes de Sieverts plus élevées.

Un effet isotopique se fait également ressentir pour le transport diffusif de l'espèce atomique dans le métal. Le Tableau 4 répertorie les facteurs pré-exponentiels et énergies d'activations des fréquences de sauts des différents (cf. relation (I-26)) isotopes dans une matrice en palladium :

Système	$\Gamma_Q^0 = nv_Q$ (s)	$E_{diff,Q}$ (kJ.mol ⁻¹)
PdH		22,13
PdD	$1,9 \cdot 10^{-12}$	20,21
PdT		18,29

Tableau 4 - Paramètres de la loi d'Arrhenius de la fréquence de saut des différents isotopes dans le palladium [105]

La barrière d'énergie potentielle que doit franchir l'hydrogène lors de sa diffusion dans le métal est d'autant plus élevée que la masse de l'isotope est faible. Le phénomène inverse est cependant observé dans les métaux à structure cubique centrée.

Cet effet isotopique trouverait son origine dans une différence de l'énergie vibrationnelle des différents isotopes [106] impliquant un recouvrement des bandes s de l'hydrogène et du palladium différent en fonction de l'isotope considéré et conduisant à une force de liaison plus élevée pour l'hydrure que pour le deuterure ou encore le tritium métallique. Il en résulte que pour une propriété donnée, telle que le coefficient de diffusion, le ratio relatif entre deux isotopes est égal à la racine du rapport inverse de leurs masses

atomiques (loi de Graham). Ce concept ne donne pas pleine satisfaction mais reste correct en première approximation. Plusieurs auteurs expliquent ces déviations par des phénomènes d'échanges isotopiques en phase vapeur et proposent des corrélations semi-empiriques en tenant compte des équilibres isotopiques en phase gazeuse [107] [108].

I.C. Synthèse

Au terme de ce chapitre il apparaît que les réacteurs catalytiques à membranes denses métalliques semblent être les plus propices pour la détritiation d'effluents gazeux contenant des impuretés telles que de la vapeur d'eau ou des hydrocarbures tritiés. L'utilisation de catalyseurs métalliques, activateurs de liaisons hydrogène, sont les plus adaptés à la mise en œuvre de réactions de gaz à l'eau, réformage catalytique et échange isotopique ; au sein de cette catégorie, les catalyseurs à base de nickel déposé sur support en céramique ont montré une grande stabilité et sont préférés à ceux à base de Platine même si ces derniers présentent une efficacité légèrement supérieure. Cependant, les réactions d'échange isotopique entre l'eau et le dihydrogène mises en œuvre dans cette étude ne présentant des limitations cinétiques qu'aux basses températures, les catalyseurs à base de nickel, plus résistants aux empoisonnements par des espèces carbonées susceptibles d'être présentes dans l'effluent à traiter, leur seront préférés.

Les membranes denses présentent l'avantage d'être extrêmement sélectives. Le mécanisme de solution-diffusion s'appuie en effet sur l'affinité chimique existant entre la membrane et les espèces perméantes. A ce titre, il apparaît que le palladium est un matériau membranaire présentant une affinité toute particulière pour les isotopes de l'hydrogène. Pour l'application de détritiation par échange isotopique dans un réacteur catalytique à membrane, il nécessite cependant d'être allié afin d'une part d'améliorer ses propriétés mécaniques et d'autre part d'accroître sa perméabilité afin d'obtenir des flux transmembranaires suffisamment importants pour déplacer efficacement les équilibres thermodynamiques des réactions d'échange isotopique. A ce titre, l'alliage palladium-argent paraît l'un des plus prometteurs et une composition de 23%_{mass} en Argent offre un maximum de solubilité (et donc de perméabilité) aux isotopes de l'hydrogène qu'il semble opportun d'utiliser. D'autre part, au vue des conditions de fonctionnement rencontrées dans cette étude, il apparaît que la densité de flux de perméation semble pouvoir être décrite par une loi idéale de Richardson. Ceci reste cependant à confirmer au cours d'une étude de qualification spécifique.

Les résultats des études de performances effectuées sur les réacteurs catalytiques à membranes utilisés pour la détritiation d'eau sont généralement rapportés sous forme d'indicateurs globaux ne rendant pas fidèlement compte de la composition moléculaire exacte des courants sortants (rétentat et perméat). En effet, les efficacités des réacteurs catalytiques à membranes sont principalement rapportées en termes de facteur de décontamination et ne font donc référence qu'aux activités totales des courants. Or une meilleure estimation de la composition du perméat permettrait par exemple de faciliter le dimensionnement de l'unité de séparation isotopique située en aval. Effectuer une étude rapportant la spéciation de ces courants semble donc présenter un intérêt pour la communauté scientifique.

Chapitre II : Étude expérimentale d'un réacteur catalytique à membrane

Le développement d'un modèle permettant de rendre compte des performances d'un réacteur catalytique à membrane (RCM) nécessite l'étude expérimentale préalable de ce dernier. En effet, ce n'est que de l'analyse des tendances extraites du jeu de données résultant d'une telle étude que des hypothèses peuvent être émises quant aux phénomènes physiques pilotant ces échanges. De plus, le modèle se doit d'être validé par comparaison des valeurs calculées avec les données expérimentales.

Du fait du peu de données disponibles dans la littérature, le choix a été fait de construire un banc d'essais dédié à l'étude de réacteurs catalytiques à membranes à l'échelle du laboratoire afin d'être en mesure de générer un jeu de données spécifique. Ce chapitre s'attache donc à présenter, dans un premier temps, la conception de ce banc ainsi que les méthodes utilisées pour post-traiter les données brutes mesurées. Suite à cela, les résultats des analyses de sensibilité menées sur les principaux paramètres opératoires d'un réacteur catalytique à membrane sont discutés et les conclusions majeures en résultant sont mises en avant afin d'assister l'élaboration d'un modèle phénoménologique de RCM.

II.A. Matériel et méthodes expérimentales

De la précédente étude bibliographique il est apparu que les RCM sont, de par leur principe de fonctionnement, des équipements au sein desquels il existe un fort couplage entre les phénomènes de transferts et de conversion. Pour cette raison, le banc d'essais RCM-D1 a été conçu dans l'idée d'étudier l'influence de ce couplage. Ainsi, afin de ne pas ajouter la contrainte supplémentaire de la radioprotection, le choix a été fait d'utiliser le deutérium, isotope de masse 2 de l'hydrogène, comme simulant du tritium car il présente l'avantage d'être stable.

II. A. 1. Le banc d'essais RCM-D1

Le banc d'essais RCM-D1 est construit autour de 3 éléments de conversion et/ou de séparation que sont :

- un réacteur à lit fixe R01 destiné à l'étude de la conversion des polluants et à l'efficacité des catalyseurs ;
- un perméateur R02, constitué d'une membrane en alliage palladium-argent_{23%_{mass}} ;
- un réacteur catalytique à membrane R03 alliant les propriétés des deux précédents.

Comme il apparaît sur le schéma fonctionnel représenté sur la Figure 21, gravitent autour de ces 3 éléments :

- un système de préparation et d'admission du mélange gazeux à traiter, dénommé baie de mélange ;
- 6 points d'échantillonnages permettant d'analyser en continu la composition des courants entrant et sortant de la zone de conversion/séparation. Ceux-ci font partie intégrante de la chaîne d'analyse dont l'élément principal reste le spectromètre de masse ;
- un système numérique de contrôle commandé permettant d'une part de centraliser le pilotage de tous les organes de régulation de débit et de pression et d'autre part de collecter l'intégralité des données mesurées en continu sur le banc d'essais (débit, pression et température). La régulation de température

des tuyauteries et des réacteurs est effectuée par des automates dédiés et non raccordés à la supervision.

Un avantage indéniable de ce banc d'essais est la possibilité qu'il offre de pouvoir étudier chaque élément de conversion et/ou séparation de manière indépendante ou en série. Ceci permet à la fois de qualifier les performances de chaque brique technologique de manière indépendante mais également d'optimiser le fonctionnement du RCM lors du traitement de charges à haute teneur en espèces carbonées ou perméante par une conversion préalable en lit fixe (cela évite le dépôt de carbone sur le catalyseur du RCM) ou une filtration dans le perméateur.

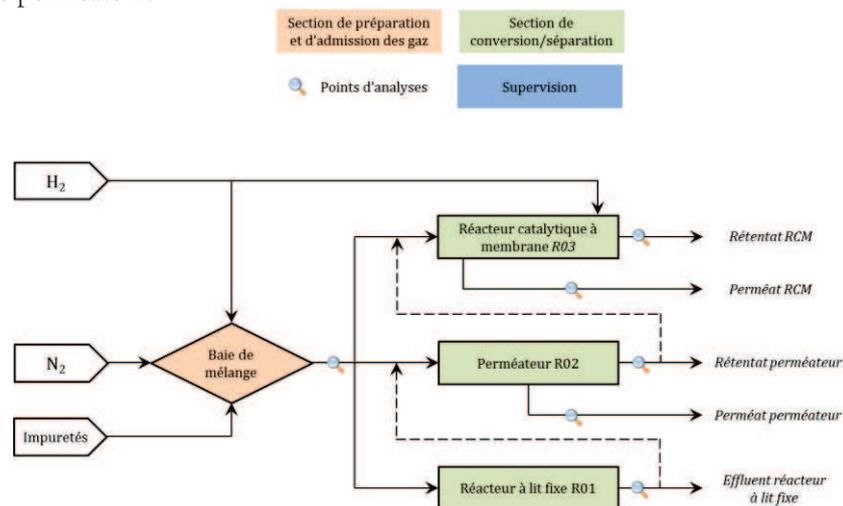


Figure 21 – Schéma fonctionnel du banc d'essais RCM-D1

Le principe d'un essai est le suivant : après inertage et mise en température du système, un effluent modèle est généré par mélange des impuretés et d'un gaz vecteur, le diazote. La composition est contrôlée par débitmétrie. L'effluent est ensuite surchauffé pour éviter toute recondensation de la vapeur d'eau lourde et convoyé au travers de tuyauteries tracées et calorifugées jusqu'aux réacteurs ou perméateur. Afin de limiter le volume des tuyauteries tout en maintenant des pertes de charges modérées, leur diamètre a été fixé à un quart de pouce. La pression du mélange gazeux est régulée par des vannes automatiques situées en aval des équipements conversion/séparation et la température opératoire est fixée par ajustement de la puissance fournie aux cordons de traçage électrique. Tous les débits sortant des équipements sont mesurés de façon à pouvoir établir des bilans matière sur chacun d'entre eux. De plus, la redondance qui en résulte permet de mettre en place un processus de réconciliation de données qui s'appuie également sur la composition des courants. Leur détermination s'effectue par prélèvement successif du courant d'alimentation, puis du rétentat et enfin du perméat. Chaque prélèvement est analysé en continu par spectrométrie de masse. Chaque analyse nécessite un temps de stabilisation compris entre 1h30 et 3h. La séquence de prélèvement a été choisie de façon à limiter l'effet mémoire sur le spectromètre ; ceci est amplement discuté au paragraphe II. A. 1. c).

Pour une vue plus détaillée du banc d'essais, le lecteur est invité à se reporter en Annexe 1 afin d'y consulter un plan de circulation des fluides sur lequel apparaît notamment l'instrumentation raccordée à la supervision.

II. A. 1. a) La section de préparation et d'admission des gaz

Cette section a pour fonction d'alimenter le réacteur à un débit et une composition constante durant toute la période de l'essai. Pour des raisons règlementaires, la durée d'un essai ne doit pas excéder 8 heures. Dans le cadre de cette étude, les effluents modèles étudiés ne contiennent comme polluants que de la vapeur d'eau lourde et/ou du dideutérium. Tous les fluides utilisés, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 5, sont issus de bouteilles pressurisées à l'exception de l'eau lourde stockée à l'état liquide dans un réservoir intégré à la baie de mélange. Sa vaporisation est assurée par un évaporateur électrique précédé d'une vanne de mélange. En effet, les débits d'eau lourde utilisés étant très faibles (i.e. de 10 mg.h⁻¹ à 1500 mg.h⁻¹), générer une vapeur d'eau pure et la mélanger serait difficile à réguler. Ainsi, comme représenté sur la Figure 22, l'eau liquide est entraînée par le gaz vecteur au niveau de cette vanne de mélange avant d'être convoyée vers

l'évaporateur. Ce système est commercialisé par la compagnie Bronkhorst Hightech B.V. sous l'appellation Controlled Evaporation and Mixing (CEM).

Fluide	Fournisseur	Pureté ou enrichissement isotopique D/(H+D)	Observations
N ₂	Air Liquide	99,9999 %	<i>Impuretés</i> : H ₂ O < 0,5 ppmv , CO < 0,1 ppmv , CO ₂ < 0,1 ppmv , O ₂ < 0,1 ppmv , H ₂ < 0,1 ppmv , C _n H _m < 0,1 ppmv
H ₂	Air Liquide	99,9999 %	
D ₂	Eurisotop	99,9 ‰ _D	<i>Composition molaire</i> : 99,8 % D ₂ + 0,2 % HD
D ₂ O	Eurisotop	99,9 ‰ _D	

Tableau 5 – Propriétés des fluides utilisés sur le banc d'essais RCM-D1

Afin d'assurer une alimentation en eau constante, la solution adoptée a été de pressuriser le ciel gazeux du réservoir contenant l'eau lourde avec du diazote plutôt que d'utiliser une pompe péristaltique ou un pousse seringue.

D'autre part, de par leur principe de fonctionnement, les régulateurs de débits sont d'autant plus justes que la mesure est effectuée dans un domaine proche des valeurs hautes de sa plage d'étalonnage. Ainsi, afin de ne pas diminuer de manière significative la justesse des compositions des effluents modèles étudiés (imposés par ajustement des débits partiels des différentes espèces), chaque impureté peut être introduite au travers de différents débitmètres dont les plages d'étalonnage ont été choisies de façon à assurer une qualité de régulation sensiblement identique quel que soit le point de consigne souhaité.

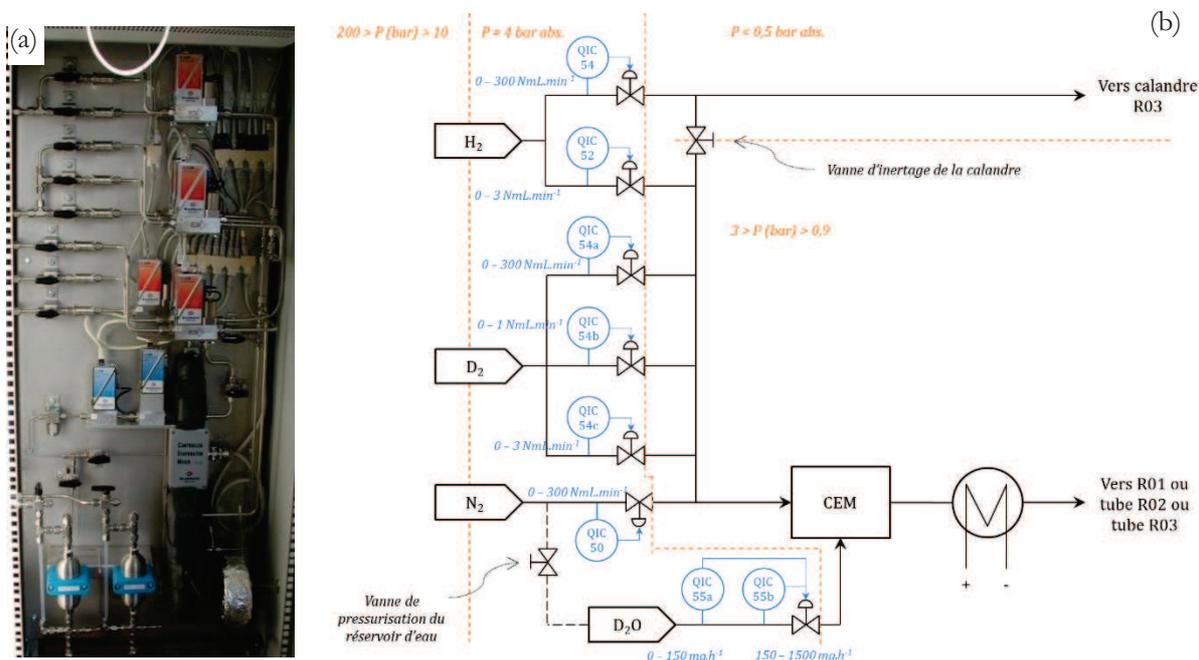


Figure 22 – Prise de vue (a) et schéma de principe (b) de la section de préparation et d'admission des gaz

L'effluent généré est alors surchauffé avant d'être convoyé vers la section suivante pour être traité.

II. A. 1. b) La section de conversion / séparation

Cette section est constituée d'un réacteur à lit fixe, d'un perméateur et d'un RCM pouvant fonctionner en série ou en parallèle. Le premier est un tube vide en acier inoxydable 316L mesurant 25 cm de long pour 2,1 cm de diamètre interne. Ce réacteur est démontable et peut être chargé avec des quantités variables de

particules de catalyseur maintenu entre des disques d'acier inoxydable fritté. Dans le cadre de cette étude, l'emploi d'un catalyseur à base de nickel déposé sur un support poreux d'alumine alpha, le NiSAT® 310RS CDS dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 7, a été préféré. Industriellement utilisé pour l'hydrogénation des molécules aromatiques et des oléfines, ce catalyseur est livré sous sa forme stabilisée (i.e. partiellement oxydé) et nécessite une étape d'activation effectuée à 350 °C sous un flux réducteur N₂-H₂ à 50 %_{mol.} pour une durée de l'ordre de 6 min/g_{cata.}

Propriété	Valeur
Composition massique	57 ± 4 % _{mass} Ni (dont 31 % NiO avant activation) 32 ± 3 % _{mass} SiO ₂ 11 ± 3 % _{mass} Al ₂ O ₃
Masse volumique de la particule $\rho_p = m_p/V_p$	1 500 kg.m ⁻³
Surface spécifique externe de la particule a_p	5,7 m ² .g ⁻¹
Surface spécifique externe de la particule a_v rapportée au volume du lit $a_v = a_p \rho_{lit}$	3 322 m ² _{particules} . m ⁻³ _{lit}
Surface spécifique (BET) de la particule a_{cata}	250 m ² .g ⁻¹
Volume des pores (BET) V_{pore}	3,6.10 ⁻⁴ m ³ .kg ⁻¹
Porosité ouverte de la particule ($\beta_{pore} = V_{pore}/V_p$)	54 %
Tortuosité des pores τ_{pore}	3
Diamètre moyen des pores d_{pore}	5,7.10 ⁻⁹ m

Tableau 6 - Caractéristiques du catalyseur NiSAT® 310RS CDS [109]

Le RCM utilisé dans cette étude est constitué de 3 tubes concentriques. Comme l'illustre la Figure 23, représentant une vue schématique du réacteur, le lit fixe de particules de catalyseur sur lequel s'opèrent les réactions est situé dans l'entrefer central. Maintenu en place par la membrane tubulaire en alliage palladium-argent, il est percolé par le courant d'alimentation contenant les polluants à traiter ainsi que quelques sous-produits éventuels issus du réacteur à lit fixe tels que le deutérum d'hydrogène, transportés par le diazote. Les isotopologues du dihydrogène produits lors des réactions de conversion sont évacués par perméation au travers de la membrane en alliage palladium-argent. Les espèces n'ayant pas perméé sont alors soutirées du lit fixe par le tube central dans un courant nommé rétentat.

Le second entrefer, situé entre la membrane et la calandre, est alimenté par un courant de balayage contenant le dihydrogène. Ce dernier va alors perméer au travers de la membrane pour atteindre la surface des particules de catalyseur et permettre la conversion des espèces polluantes acheminées par le courant d'alimentation. Le reliquat de dihydrogène, accompagné des produits des réactions ayant perméé, est évacué de la calandre dans le courant nommé perméat.

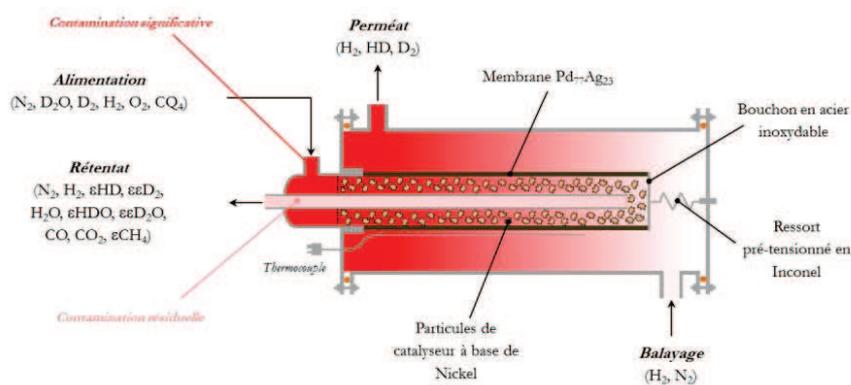


Figure 23 - Schéma de principe du RCM

La membrane n'excédant pas 150 μm d'épaisseur, le RCM ne peut être opéré avec des différences de pressions transmembranaires supérieures à 2,5 bar lorsque la surpression est située côté tube et 0,5 bar dans le cas contraire. D'autre part, afin d'éviter toute déformation lors de l'élongation associée à sa mise en température et à son hydrogénation, l'extrémité du tube est raccordée à la bride pleine de la calandre par un ressort pré-tensionné. Cette mesure assure donc qu'aucun contact entre la membrane et la calandre, pouvant conduire à sa dégradation, ne soit possible.

Les principales dimensions du RCM sont rapportées dans le Tableau 7. Celles-ci sont communes avec le perméateur. Ce dernier est en effet l'exacte réplique du RCM, le lit fixe en moins.

Propriété	Valeur
Diamètre interne de la calandre	$2,2 \cdot 10^{-2}$ m
Diamètre du tube (membrane)	$1 \cdot 10^{-2}$ m
Épaisseur de la membrane	$1,5 \cdot 10^{-4}$ m
Longueur de la membrane	$4,87 \cdot 10^{-2}$ m
Masse de catalyseur, m_p	19,89 g
Masse volumique apparente (vrac) $\rho_{lit} = m_p/V$	$585 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Tableau 7 - Caractéristiques du RCM

II. A. 1. c) Chaîne d'analyse et spectromètre de masse

Les compositions des 5 courants entrant et sortant de la section précédente sont mesurées par le même spectromètre de masse. Cinq lignes d'échantillonnage dédiées à chacun des courants convoient donc un prélèvement gazeux, à débit régulé, du banc d'essai vers le spectromètre de masse. Le choix de la ligne à analyser est effectué, comme illustré sur la Figure 24, grâce à un jeu de vannes électropneumatiques (VA) tout ou rien. Du fait de l'agencement du banc d'essais, la longueur moyenne des lignes de prélèvement est de 6 m. Afin de limiter l'effet mémoire (i.e. la perturbation de l'analyse d'un échantillon par les résidus de l'échantillon précédent désorbant de la surface de la tuyauterie), 3 actions ont été mises en place :

- la longueur de la ligne commune à chaque point de prélèvement (entre les vannes VA et le spectromètre) a été minimisée ;
- chaque ligne de prélèvement a été équipée de cordons de traçage électrique et calorifugée afin d'être maintenue à une température égale à 90 °C (seuil haut de tenue mécanique des joints situés dans le servomoteur des vannes TOR) ; en effet, une température élevée est défavorable à l'adsorption des molécules sur la surface interne des tubes ;
- la tuyauterie commune aux 5 lignes de prélèvement est balayée par un flux de diazote pur entre chaque analyse de courant de façon à renouveler le volume de gaz et ainsi éliminer le reliquat de l'échantillon précédent.

D'autre part, afin que le volume de tuyauterie dédiée à chaque point de prélèvement (i.e. en amont des vannes VA) puisse être renouvelé avant chaque mesure, assurant ainsi une adéquation entre la composition du gaz mesuré dans l'enceinte du spectromètre et celle au niveau du piquage du point de prélèvement, des vannes de purge (VP) ont été installées en amont des vannes d'analyse afin d'évacuer à l'évent le volume de gaz contenu dans la ligne de prélèvement. De plus, le diamètre des tuyauteries a été choisi de façon à limiter leur volume de rétention tout en maintenant un régime d'écoulement laminaire jusqu'à l'aspiration de la pompe primaire PP1. Dans ces conditions, la relation entre le flux gazeux et la différence de pression entre le point de prélèvement et l'aspiration de la pompe, donnée par la loi de Poiseuille, est pilotée par les propriétés géométriques de la tuyauterie et la viscosité du fluide. Ce régime visqueux ne génère que très peu de ségrégation entre les vitesses de déplacement des molécules ce qui assure donc une homogénéité de composition tout au long de la canalisation. Ce n'est cependant plus le cas pour les régimes moléculaires et de Knudsen pour lesquels les chocs molécule-paroi pilotent le flux. La différence de libre parcours moyen entre les molécules induit alors ce phénomène de ségrégation et la composition mesurée à l'extrémité de la ligne d'analyse n'est plus représentative de celle prélevée.

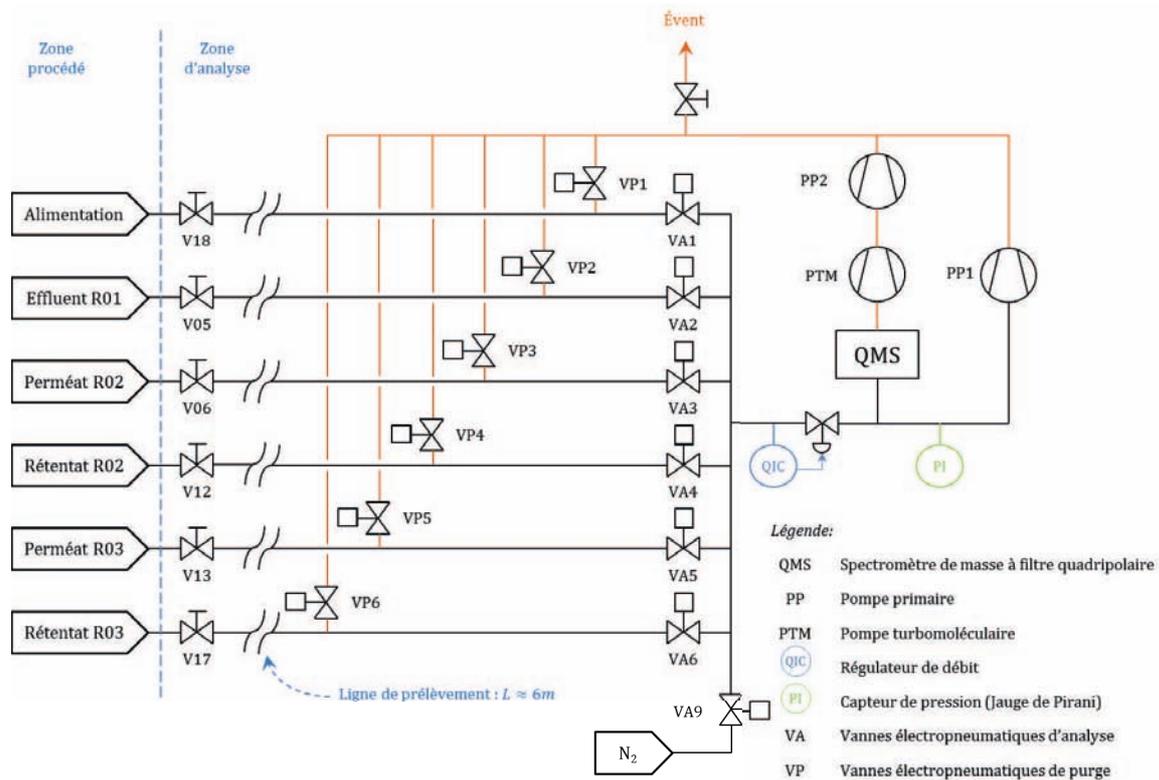


Figure 24 - Schéma de principe de la chaîne d'analyse

Une fois l'entrée du spectromètre atteinte, la composition du mélange va pouvoir être déterminée selon le processus schématiquement représenté en Figure 25a. Dans un premier temps, seule une petite fraction du débit de prélèvement va être introduite dans la chambre d'ionisation au travers d'une fuite moléculaire. Cette plaque micro-perforée utilise le principe d'effusion pour introduire un nombre limité de molécules dans la chambre d'ionisation. Les molécules vont ensuite être ionisées afin de pouvoir les accélérer au travers d'un champ électrique et les séparer par le biais d'un champ magnétique selon leur rapport masse sur charge, facilitant ainsi leur comptage.

Le spectromètre utilisé dans cette étude est de marque Hiden modèle HAL201RC piloté par le biais du logiciel MASsoft V7.

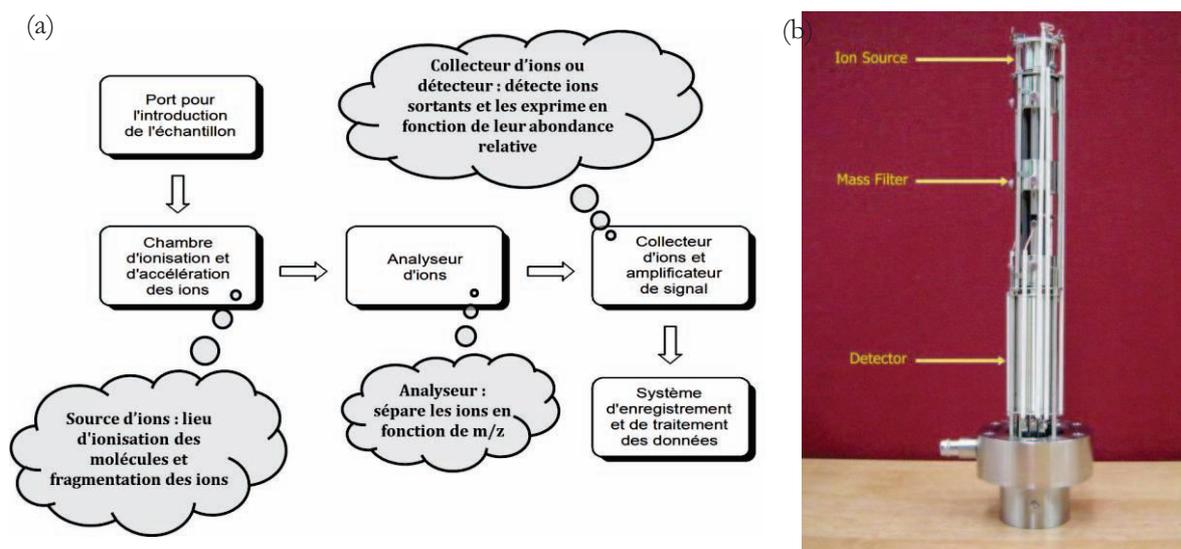


Figure 25 - Schéma de principe du fonctionnement (a) et photographie [110] de la chaîne de mesure (b) d'un spectromètre de masse Hiden HAL201RC

La détermination de la composition d'un mélange gazeux suivant cette chaîne d'analyse ionisation/séparation/comptage n'est donc pas directe et va nécessiter un étalonnage préalable.

La description de chacune de ces étapes (proposée en Annexe 2) permet de mettre en avant le fait que la chaîne d'analyse possède 4 paramètres ajustables :

- la pression en entrée de la fuite moléculaire : le flux moléculaire introduit dans la chambre d'ionisation par effusion est fonction de la différence de pression totale au travers de la fuite moléculaire. Plus la pression côté ligne d'analyse est basse, plus le flux introduit sera faible. Or, souhaitant fonctionner avec le détecteur multiplicateur d'électrons, un faible flux est recherché. De ce fait, la pression en aspiration de la pompe n'est pas réglée directement mais dépend du débit qui la traverse (intersection des courbes de pompage et de réseau déterminant le point de fonctionnement) ;
- le débit de prélèvement ; sa valeur reste un compromis entre le taux de renouvellement du volume gazeux de la ligne d'analyse et de la pression d'aspiration de la pompe PP1. Après plusieurs essais, la valeur de 25 NmL.min⁻¹ a été retenue. Cette dernière a de plus l'avantage de ne pas limiter de manière drastique les conditions de fonctionnement du banc d'essais. En effet, ce débit de prélèvement doit *a minima* être égal au débit de perméat et de rétentat issu de la zone de conversion/séparation ;
- l'intensité du courant traversant le filament ; ce paramètre et le suivant pilotent clairement le fonctionnement du spectromètre de masse. Plus l'intensité du courant traversant le filament est élevée, plus la quantité d'électrons émis par le filament (et donc l'ionisation des molécules et leur fragmentation) est importante. Pour cette étude, cette valeur a été arrêtée à 50 μ A ;
- la tension appliquée aux bornes du multiplicateur d'électrons ; plus cette dernière est élevée, plus les électrons émis entre dynodes sont accélérés et seront à l'origine d'émission électronique. Afin de maintenir un flux ionique en sortie du multiplicateur mesurable, la tension entre dynodes est limitée à 770 V.

Ces 4 paramètres ayant été arrêtés, un étalonnage de la chaîne d'analyse a pu être effectué. L'objectif de cette étape est de corréliser la composition d'un mélange à l'intensité des ions de masse m et de charge z caractéristiques des espèces moléculaires qui le constitue. Précédemment, il a été mentionné le fait que, lorsqu'une espèce est ionisée, l'ion le plus abondant produit est l'ion moléculaire (de même masse atomique que l'espèce). En choisissant le diazote comme gaz vecteur, aucun problème de recouvrement des ions moléculaires n'apparaît ce qui n'aurait pas été le cas avec l'emploi d'Hélium ou d'Argon. En effet, le spectromètre de masse utilisé ayant une résolution proche d'une unité de masse atomique, leur ions moléculaires auraient été en compétition pour la détermination des teneurs respectives en dideutérium ($M_{He} \approx M_{D_2}$) et en eau légère ($M_{Ar} \approx M_{H_2O}$). Cependant, du fait de la présence de fragments, l'intensité mesurée à une côte m/z donnée ne correspond pas systématiquement à un ion moléculaire donné mais peut également comprendre un ou plusieurs fragments (ou ions fils d'un autre ion moléculaire). Par additivité, il est alors possible d'exprimer l'intensité mesurée en fonction des contributions de chaque espèce selon la relation [111] :

$$I((m/z)_i) = \sum_{j=1}^{nb_constituant} y_j k((m/z)_i, j) \quad \text{avec } i \in [1; nb_pics] \quad (II-1)$$

En écrivant autant d'équations (II-1) qu'il y a d'espèces dans le mélange, il en résulte un système d'équations linéaires pouvant être résolu directement. Cependant, l'inconvénient de ce modèle est qu'il est trop simple pour être juste. En effet, deux mesures effectuées dans des conditions apparemment similaires en termes de débit, pression et composition de l'effluent à analyser n'aboutissent pas au même résultat. Ceci est notamment dû aux variations de pression atmosphérique pouvant survenir ; entraînant une modification des pressions d'aspiration des pompes à vide, elles modifient, par voie de conséquence, le flux de molécules entrant dans la chambre d'ionisation. Les intensités mesurées au détecteur sont alors différentes de celles obtenues lors de l'étalonnage. Appliquer les constantes déduites de ces étalonnages au cas décrit amènerait à un jeu de compositions donc la somme différerait alors de l'unité. Pour pallier ce problème, une solution simple revient à considérer que chaque coefficient d'étalonnage est impacté de la même manière. Ainsi, en

normalisant chaque coefficient par celui du diazote $k(28, N_2)$, la dérive est compensée. On définit alors un coefficient d'étalonnage relatif de la manière suivante [112] :

$$\hat{k}((m/z)_{i,j}) = \frac{k((m/z)_{i,j})}{k(28, N_2)} \quad (II-2)$$

Grâce à la matrice de fragmentation présentée au Tableau 26, seuls les coefficients d'étalonnage des espèces mesurés au pic correspondant à leur ion moléculaire sont nécessaires. En effet, l'abondance du fragment est corrélée à son ion parent. Ainsi, la composition du système N_2 - Q_2O - Q_2 , peut être déterminée par le jeu d'équations linéaires suivant :

$$y_{H_2} = \frac{1}{DEN} \frac{I(2) - F(2, HD)I(3) - F(2, D_2)I(4) - F(2, H_2O)I(18) - F(2, HDO)I(19) - F(2, D_2O)I(20)}{\hat{k}(2, H_2)} \quad (II-3)$$

$$y_{HD} = \frac{1}{DEN} \frac{I(3) - F(3, H_2)I(2) - F(3, HDO)I(19)}{\hat{k}(3, HD)} \quad (II-4)$$

$$y_{D_2} = \frac{1}{DEN} \frac{I(4) - F(4, D_2O)I(20)}{\hat{k}(4, D_2)} \quad (II-5)$$

$$y_{H_2O} = \frac{1}{DEN} \frac{I(18) - F(18, HDO)I(19) - F(18, D_2O)I(20)}{\hat{k}(18, H_2O)} \quad (II-6)$$

$$y_{HDO} = \frac{1}{DEN} \frac{I(19) - F(19, D_2O)I(20)}{\hat{k}(19, HDO)} \quad (II-7)$$

$$y_{D_2O} = \frac{1}{DEN} \frac{I(20)}{\hat{k}(20, D_2O)} \quad (II-8)$$

$$y_{N_2} = \frac{I(28)}{DEN} \quad (II-9)$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } DEN = & \frac{I(2) - F(2, HD)I(3) - F(2, D_2)I(4) - F(2, H_2O)I(18) - F(2, HDO)I(19) - F(2, D_2O)I(20)}{\hat{k}(2, H_2)} \\ & + \frac{I(3) - F(3, H_2)I(2) - F(3, HDO)I(19)}{\hat{k}(3, HD)} + \frac{I(4) - F(4, D_2O)I(20)}{\hat{k}(4, D_2)} \\ & + \frac{I(18) - F(18, HDO)I(19) - F(18, D_2O)I(20)}{\hat{k}(18, H_2O)} + \frac{I(19) - F(19, D_2O)I(20)}{\hat{k}(19, HDO)} \\ & + \frac{I(20)}{\hat{k}(20, D_2O)} + I(28) \end{aligned}$$

$F((m/z)_{i,j})$ l'abondance relative du fragment de l'espèce j mesuré $(m/z)_i$ par rapport à l'abondance de son ion parent

Afin de déterminer les coefficients, le spectromètre a donc été alimenté avec des mélanges binaires N_2 -constituant, le constituant pouvant être indépendamment un isotopologue du dihydrogène ou de l'eau, a différentes compositions. Il a alors été observé, comme en rend compte la Figure 26, une proportionnalité entre l'intensité mesurée et la composition du binaire introduit. Cette linéarité est caractéristique des sources d'ionisation à impact électronique [113]. D'autre part, le coefficient de proportionnalité décroît à mesure que la masse atomique de l'espèce croît ; ceci est dû au fait que selon le principe d'effusion (mécanisme de transport assurant l'introduction des molécules dans la chambre d'ionisation), le flux décroît à mesure que la masse atomique de la molécule croît.

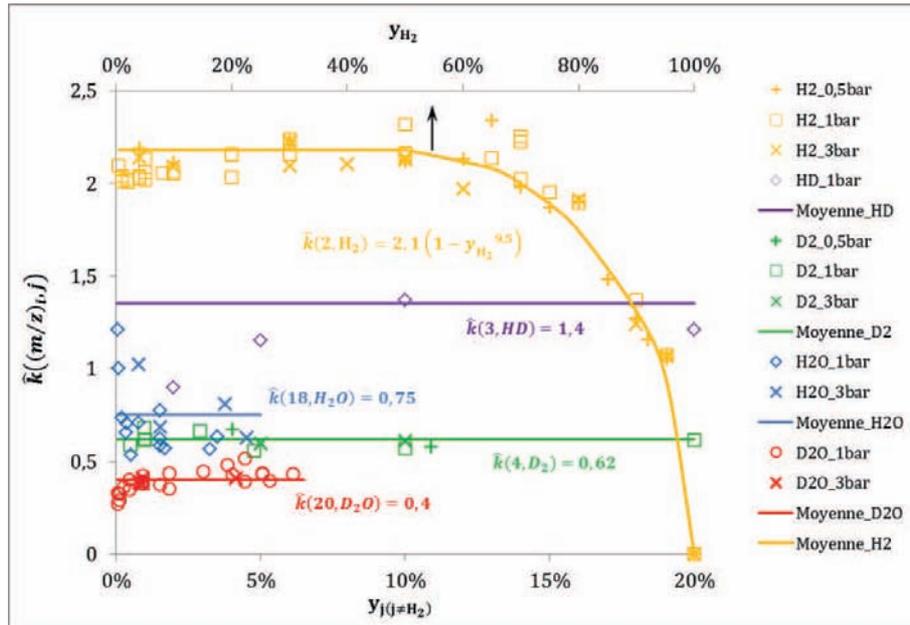


Figure 26 - Coefficients d'étalonnage du spectromètre de masse

Cependant, dans le cas du dihydrogène, une rupture de linéarité est observée pour des teneurs supérieures à 50 %_{mol.}. Le comportement elliptique induit inévitablement une non linéarité sur la recombinaison H_3^+ mesurée à $m/z=3$ représentée par la relation :

$$F(3, H_2) = 0,25\% + 0,05y_{H_2}^{9,5} \quad (II-10)$$

Pour finir, il est important de noter qu'il n'existe aucun étalon d'eau HDO (ou tout du moins, aucune société en mesure de le commercialiser n'a été identifiée au cours de cette étude). De ce fait le coefficient d'étalonnage ainsi que le spectre de fragmentation ont dû être estimés. Pour ce faire, il a été choisi de procéder par mimétisme. En observant la répartition des coefficients d'étalonnage des isotopologues du dihydrogène, il apparaît que celui de l'HD est la moyenne exacte entre ceux de l' H_2 et du D_2 . En appliquant une répartition analogue pour les isotopologues de l'eau il vient :

$$\hat{k}(19, HDO) = 0,58 \quad (II-11)$$

Cette valeur semble d'autant moins erronée que les écarts entre les constantes d'étalonnage des isotopologues de l'eau sont bien plus faibles qu'entre ceux du dihydrogène.

Grâce à ces paramètres d'étalonnage, il est possible d'exploiter les données brutes mesurées par le spectromètre de masse. Ceci marque la première étape du post-traitement des résultats dont le paragraphe suivant est dédié à la présentation de son processus.

II. A. 2. Le post-traitement des résultats

L'objectif de l'étape de post-traitement consiste à rendre le jeu de mesures exploitable et cohérent afin de permettre l'analyse des performances des différentes briques technologiques implantées sur le banc d'essais RCM-D1. Alors que le système numérique de contrôle commande enregistre les débits, températures et pressions du procédé, l'analyseur donne la composition de tous les courants entrant et sortant du procédé. Le post-traitement va donc consister dans un premier temps à évaluer les incertitudes faites sur les différentes mesures par la méthode GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) décrite dans la norme NF ENV 13005:1999. Celle-ci se base sur un processus en 4 étapes comprenant:

- une analyse du processus de mesure permettant de définir le mesurande et de déterminer le modèle mathématique le reliant aux grandeurs d'influence ;
- une quantification des sources d'incertitudes ;

- la détermination de la propagation de toutes ces incertitudes ;
- l'expression du résultat final sous la forme d'une incertitude élargie.

La connaissance des incertitudes de mesures de compositions et de débits permettra alors, dans un second temps, d'effectuer une réconciliation de ces données afin de les rendre cohérentes vis-à-vis des bilans matière sur le procédé.

II. A. 2. a) Synthèse des incertitudes de mesures

Cette section n'a pas pour objectif de développer le principe de la méthode GUM (ceci est détaillé en Annexe 3) mais plutôt de donner au lecteur une appréciation des erreurs effectuées sur les mesures des 4 grandeurs utilisées sur le banc d'essais à savoir : la température, les débits, les pressions et les compositions. La détermination de l'incertitude-type élargie de ces dernières nécessite la connaissance des intensités de signaux mesurés au spectromètre de masse. En effet, comme il apparaît dans les équations (A3 – 14) à (A3 – 57), elles font partie intégrantes du calcul de l'incertitude composée. Il faudrait donc établir un jeu de données cohérent pour pouvoir déterminer ces incertitudes. Au lieu de cela, il a été décidé, dans l'intérêt de l'exercice, de proposer une valeur moyenne des incertitudes-types relatives $\overline{U(\bar{X})/\bar{X}}$ calculée sur l'ensemble des essais menés au cours de cette étude et dont les résultats sont présentés en Annexe 4. Le Tableau 8 en synthétise les résultats.

Grandeur X	TAG	$\overline{U(\bar{X})/\bar{X}}$
Débit d'alimentation en N ₂	QIC 50	±0,05 %
Débit de balayage en H ₂	QIC 54	±0,2 %
Débit d'alimentation en D ₂	QIC 54c	±3,1 %
Débit d'alimentation en D ₂ O	QIC 55a	±1,2 %
	QIC 55b	±4 %
Débit de perméat du RCM	QI 32	±0,8 %
Débit de rétentat du RCM	QI 33	±0,6 %
Température de la membrane	TI 12	±0,5 %
Pression du perméat	PIC 03	±2,8 %
Pression du rétentat	PIC 04	±0,5 %
Composition en H ₂ rétentat		±2,5 %
Composition en HD rétentat		±27 %
Composition en D ₂ rétentat		±70 %
Composition en H ₂ O		±1,8 %
Composition en HDO		±26 %
Composition en D ₂ O		±62 %
Composition en N ₂ rétentat		±0,5 %
Composition en H ₂ perméat		±0,2 %
Composition en HD perméat		±4,3 %
Composition en D ₂ perméat		±7,7 %
Composition en N ₂ perméat		±0,53 %

Tableau 8 – Incertitudes-types élargies des grandeurs utilisées lors de l'étude du RCM

Remarque : Si certaines valeurs relatives peuvent paraître élevées (telle que celle relative à la teneur en didentérium dans le rétentat), il faut garder en mémoire que la mesure absolue est de l'ordre du partie par million.

Ce tableau fait nettement apparaître que les mesures de compositions sont entachées d'erreurs plus importantes que les autres variables. Ceci s'explique par le fait que leur détermination nécessite la

combinaison de plusieurs variables qui ont chacune leurs propres incertitudes qui vont alors se propager. Cependant, en décomposant les incertitudes types élargies des deux grandeurs les moins justes (Figure 27), il apparaît que la principale contribution reste associée à l'étalonnage du spectromètre. En effet, pour l'essai 70, la principale contribution à l'incertitude sur la composition en dideutérium dans le rétentat trouve son origine dans la linéarisation du fragment de D_2O détecté à la $m/z=4$. De même, la principale contribution à l'incertitude sur la composition en eau lourde se situe dans la linéarisation du coefficient d'étalonnage sur le pic parent. Ces incertitudes-types significatives sur la linéarisation reflètent une dispersion significative des points d'étalonnage autour de la valeur moyenne qui apparaît clairement sur la Figure 26.

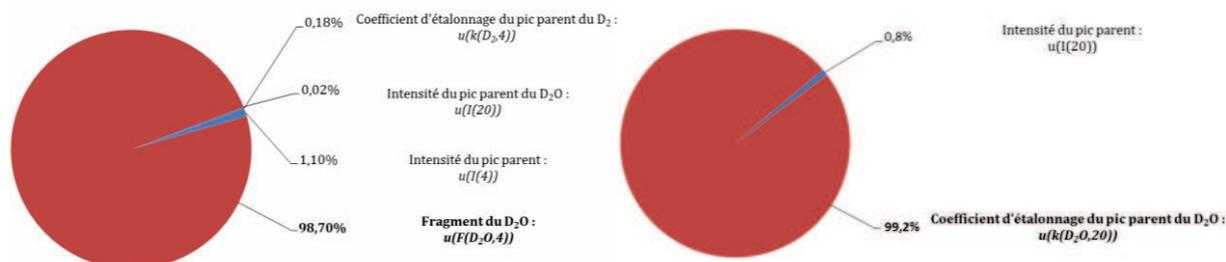


Figure 27 – Composition de l'erreur de l'essai 70 pour (a) la teneur en dideutérium dans le rétentat et (b) la teneur en eau lourde dans le rétentat

Ce comportement est cependant inhérent au modèle choisit pour corrélérer la composition d'une espèce dans un mélange par rapport aux intensités mesurées par le spectromètre de masse. Pour y remédier, il faudrait soit diminuer le volume de la ligne d'échantillonnage (inévitable dans le cas présent pour des raisons d'encombrement du local abritant le banc d'essais RCM-D1) soit modéliser plus finement le comportement du mélange gazeux entre le point de prélèvement et la fuite moléculaire en intégrant notamment les phénomènes d'adsorption et de désorption en parois de la ligne d'analyse.

Afin de compléter le processus de post-traitement, les données vont subir une étape de réconciliation afin d'en accroître la qualité. Celle-ci a pour objectif, de forcer le jeu de données à respecter le principe de conservation de la matière.

II. A. 2. b) Réconciliation de données

Afin de se focaliser sur ce travail de thèse, seul le cas du RCM est traité. La méthode est cependant aisément reproductible aux deux autres équipements du banc d'essais.

Au vue du plan de circulation des fluides fourni en Annexe 1, il apparaît que le système est pleinement observable. En effet, les débits et compositions des deux entrées et des deux sorties du RCM sont à la fois mesurés et liés par bilans matières. Or, du fait de la propagation des erreurs de mesures, les résultats bruts ne respectent pas systématiquement les bilans matière. Pour pallier cet écart, un problème de réconciliation est posé et résolu. Cela consiste à calculer un jeu de valeurs X^* satisfaisant les bilans matière tout en minimisant l'écart avec les données brutes X_{mes} par un estimateur des moindres carrés :

$$\min \left(\frac{1}{2} \times \frac{\|X^* - X_{mes}\|^2}{V} \right) \quad (II-12)$$

$$f(X^*) = 0$$

Avec V la matrice de variance/covariance dont les paramètres diagonaux correspondent aux carrés des écart-types composés des variables listées sur la Figure 28 et déterminés par la méthode détaillée en Annexe 3.

Compte tenu des transformations chimiques induites au sein du RCM, les bilans atomiques sont préférés aux bilans moléculaires comme contraintes $f(X^*) = 0$ du problème de minimisation. D'autre part, par souci de simplicité, on préfère écrire ces bilans en termes de débits partiels ; en effet, les produits des débits totaux

des courants et des compositions conduisent à un système bilinéaire nécessitant une méthode numérique itérative pour le résoudre [114].

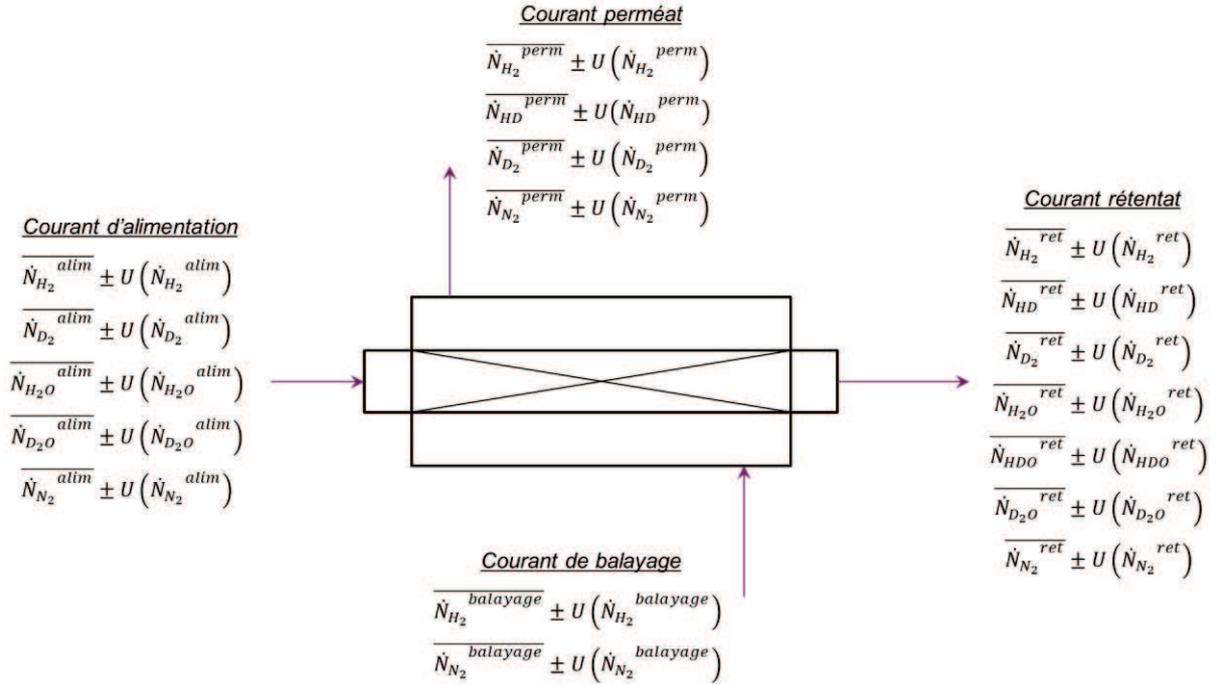


Figure 28 – Schéma de principe des débits et compositions mesurés aux bornes du RCM

Le problème est donc contraint par les 5 équations suivantes représentant respectivement les bilans atomiques en protium, deutérium, azote côté tube, azote côté calandre et oxygène :

$$\begin{aligned} & (2\overline{\dot{N}_{H_2}^{alim}} + 2\overline{\dot{N}_{H_2O}^{alim}}) + 2\overline{\dot{N}_{H_2}^{balayage}} \\ & - (2\overline{\dot{N}_{H_2}^{ret}} + \overline{\dot{N}_{HD}^{ret}} + 2\overline{\dot{N}_{H_2O}^{ret}} + \overline{\dot{N}_{HDO}^{ret}}) - (2\overline{\dot{N}_{H_2}^{perm}} + \overline{\dot{N}_{HD}^{perm}}) = 0 \end{aligned} \quad (II-13)$$

$$(2\overline{\dot{N}_{D_2}^{alim}} + 2\overline{\dot{N}_{D_2O}^{alim}}) - (\overline{\dot{N}_{HD}^{ret}} + 2\overline{\dot{N}_{D_2}^{ret}} + \overline{\dot{N}_{HDO}^{ret}} + 2\overline{\dot{N}_{D_2O}^{ret}}) - (\overline{\dot{N}_{HD}^{perm}} + 2\overline{\dot{N}_{D_2}^{perm}}) = 0 \quad (II-14)$$

$$\overline{\dot{N}_{N_2}^{alim}} - \overline{\dot{N}_{N_2}^{ret}} = 0 \quad (II-15)$$

$$\overline{\dot{N}_{N_2}^{balayage}} - \overline{\dot{N}_{N_2}^{ret}} = 0 \quad (II-16)$$

$$(\overline{\dot{N}_{H_2O}^{alim}} + \overline{\dot{N}_{D_2O}^{alim}}) - (\overline{\dot{N}_{H_2O}^{ret}} + \overline{\dot{N}_{HDO}^{ret}} + \overline{\dot{N}_{D_2O}^{ret}}) = 0 \quad (II-17)$$

Ce problème d'optimisation sous contraintes linéaires (i.e. $f(X^*) = M X^*$ avec M la matrice incidente) se résout par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Le Lagrangien de la relation (II-12) s'écrit :

$$\mathcal{L}(X^*, \lambda) = \frac{1}{2} \times {}^t(X^* - X_{mes})V^{-1}(X^* - X_{mes}) + {}^t\lambda f(X^*) \quad (II-18)$$

Avec λ le vecteur des multiplicateurs de Lagrange. La condition d'optimalité est obtenue par la nullité des dérivées partielles du Lagrangien par rapport aux variables d'optimisation :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial X^*} = V^{-1}(X^* - X_{mes}) + {}^t\left(\frac{\partial f(X^*)}{\partial X^*}\right)\lambda = 0 \quad (II-19)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = f(X^*) = 0 \quad (II-20)$$

Il vient alors la solution analytique suivante :

$$X^* = (I - VM^t(MVM^t)^{-1}M) X_{mes} \quad (II-21)$$

L'incertitude-type élargie des valeurs réconciliées est alors directement accessible. Pris dans un intervalle de confiance de 95%, elle vaut :

$$U(X^*) = \pm 1,96 \sqrt{\text{var}(X^*)} = \pm 1,96 \sqrt{\text{diag}(VM^t(MVM^t)^{-1}M)} \quad (II-22)$$

La méthodologie présentée jusqu'ici permet de s'assurer que les données collectées sont exploitables. Son efficacité est quantifiée en Annexe 4 dans laquelle sont rapportées les données brutes et réconciliées ainsi que les écarts aux bilans atomiques des mesures effectuées lors de cette étude. Cependant, avant d'utiliser le banc d'essais pour déterminer les performances du RCM sous perturbation de ses conditions opératoires, il faut s'assurer qu'il répond aux spécifications demandées tout particulièrement en termes de perméabilité de la membrane.

II. A. 3. La qualification du RCM : Détermination de la perméabilité de la membrane aux isotopes de l'hydrogène

Afin de s'assurer que le RCM répond aux spécifications données au fournisseur (ENEA Frascati), des mesures de perméabilité de la membrane au protium et au deutérium ont été effectuées. D'après les conclusions de l'étude bibliographique menée dans la section I.B, la perméation devrait suivre un mécanisme de solution diffusion. Afin de s'affranchir des limitations au transfert de matière en phase gazeuse (traitées au paragraphe 0), le tube du RCM a été alimenté avec du diprotium ou du dideutérium pur. Le courant de balayage, quant à lui, a été maintenu à un débit nul. Le débit mesuré au perméat correspond donc au flux de perméation transmembranaire. Une première série de mesures a été conduite sous différence de pression totale variable dans l'objectif de valider le mécanisme de perméation. Comme il apparaît sur la Figure 29, le flux de perméation en diprotium évolue linéairement avec la différence des racines carrées des pressions totales ce qui signifie qu'outre le fait qu'il suive un mécanisme de solution-diffusion, il est modélisable par la loi de Richardson dont l'expression est rappelée par l'équation (II-23). Ceci signifie que la perméation est pilotée par la diffusion du protium dans la membrane et ce, du fait de la forte épaisseur de la membrane ($\delta = 150 \mu\text{m}$).

$$\dot{N}_{H_2} = \phi_H \frac{\pi L}{\ln\left(\frac{d_{memb}}{d_{memb} - 2\delta}\right)} \left(\sqrt{P_{H_2}^{\text{pret}}} - \sqrt{P_{H_2}^{\text{perm}}} \right) \quad (II-23)$$

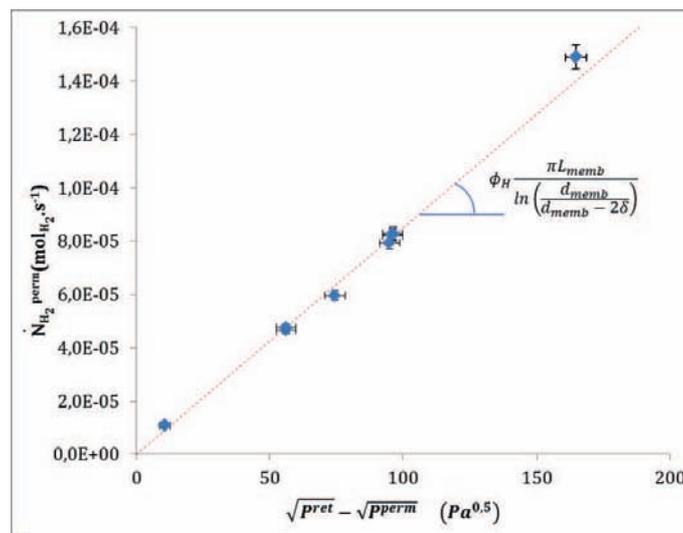


Figure 29 – Évolution du débit de perméat (flux de perméation) en fonction de la différence de pression transmembranaire à $T = 370 \text{ °C}$, $P^{\text{perm}} = 0,5 \text{ bar(a)}$ et $\dot{V}_{H_2}^{\text{alim}} = \dot{V}_{H_2}^{\text{alim}} = 250 \text{ NmL. min}^{-1}$

La pente de la droite correspond à la perméance de la membrane qui est elle-même fonction de sa perméabilité. La dépendance en température de cette dernière a été évaluée pour les deux isotopes utilisés dans cette étude : le protium et le deutérium. Les résultats présentés sur la Figure 30 montrent une très bonne adéquation avec les données issues de la littérature indiquant un bon état de surface de la membrane (pas de pollution).

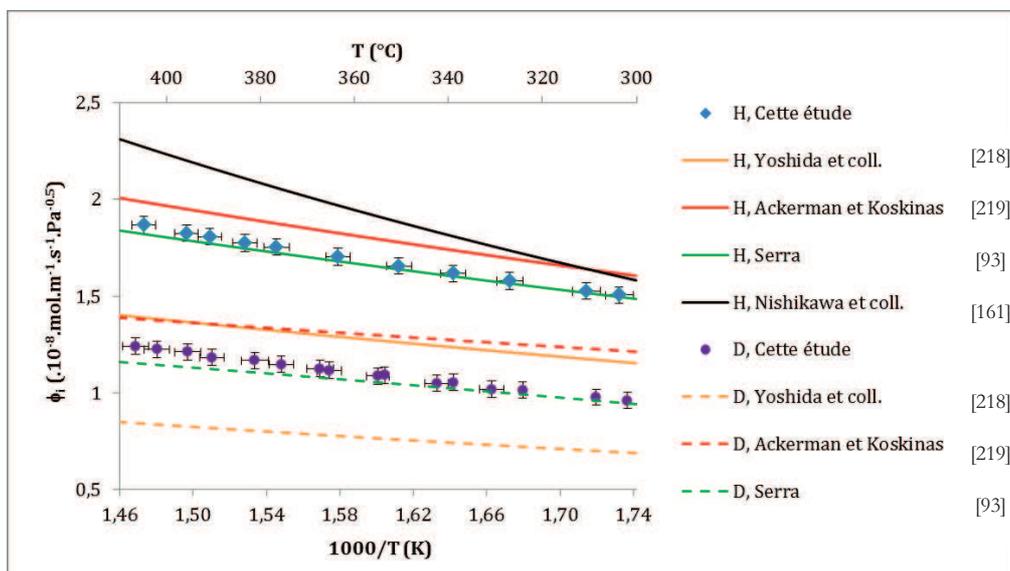


Figure 30 - Évolution des perméabilités du protium et du deutérium en fonction de la température à $P_{ret} = 1,1 \text{ bar}(a)$, $P_{perm} = 0,5 \text{ bar}(a)$ et $\dot{V}^{alim} = \dot{V}_{O_2}^{alim} = 250 \text{ NmL. min}^{-1}$

Même s'il apparaît que dans le domaine d'étude prospecté, les variations de perméabilité restent modérées (de l'ordre de 2 %/10 °C), les résultats de ces essais ont permis de déterminer les lois d'Arrhénius des perméabilités du protium et du deutérium. Le Tableau 9 en donne les paramètres.

Isotope	Facteur de fréquence ($\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-0.5}$)	Énergie d'activation ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
H	$6,31.10^{-8}$	6876
D	$5,079.10^{-8}$	7965

Tableau 9 - Paramètres des lois d'Arrhénius des perméabilités du protium et du deutérium

Ces valeurs sont utilisées pour le paramétrage du modèle phénoménologique proposé au chapitre suivant.

S'étant assuré que le banc d'essais répond aux spécifications demandées, il est maintenant possible de déterminer les performances du RCM ainsi que leurs évolutions lors de perturbations de variables opératoires. Les résultats de ces analyses de sensibilités serviront par la suite à proposer un modèle phénoménologique en rendant compte.

II.B. Étude paramétrique sur les conditions opératoires du RCM

Comme il a été défini en préambule, cette étude se cantonne au traitement d'effluents dilués contenant de l'eau lourde comme polluant principal. Au cours d'une campagne d'essais, l'influence des 5 paramètres opératoires suivants a été évaluée : la température de peau de la membrane, la différence de pression transmembranaire, les débits d'alimentation et de balayage et la composition de l'alimentation. Dans la mesure du possible, les paramètres cités ont été étudiés de manière séparée.

Cette campagne de mesures a totalisé 58 essais, cumulant ainsi près de 1000 heures de fonctionnement opérationnel (toutes conditions opératoires confondues), 1700 heures de « veille » (maintien du système en température sous faible débit de gaz inerte) et 23 phases transitoires de démarrage/arrêt. Cependant, seuls les 2/3 de ces essais, dont les résultats sont synthétisés en Annexe 4, se sont avérés exploitables. Les essais

restants ont été rejetés soit car les mesures par spectrométrie de masse n'ont jamais révélé l'atteinte d'un régime de fonctionnement permanent ou bien parce que l'étape de réconciliation de données a permis la détection d'un jeu de mesures incohérent.

Seules les principales tendances observées sont présentées dans ce paragraphe.

II. B. 1. Quels indicateurs pour quantifier les performances du RCM

Avant de parler de performances, il est nécessaire de définir les indicateurs qui permettent de les quantifier. La réponse du système aux variations de conditions opératoires a principalement été évaluée selon 4 critères :

- le facteur de dédeutération DF définit comme le rapport entre la quantité de deutérium totale entrant dans l'alimentation et celle contenue dans le rétentat :

$$DF = \frac{2(y_{D_2}^{alim} + y_{D_2O}^{alim})\dot{N}^{alim}}{[y_{HD}^{ret} + y_{HDO}^{ret} + 2(y_{D_2}^{ret} + y_{D_2O}^{ret})]\dot{N}^{ret}} \quad (II-24)$$

Ce critère global est très fréquemment utilisé dans l'étude de RCM mettant en œuvre des isotopes de l'hydrogène. Il permet de juger à la fois de l'efficacité de conversion du lit fixe (délocalisation du deutérium des isotopologues de l'eau vers ceux du dihydrogène) et de perméation de la membrane (évacuation du deutérium vers le perméat) ;

- le taux de conversion de l'eau deutérée χ_{D_2O} ; l'objectif du RCM est de maximiser la conversion de l'eau lourde. Or, dans le rétentat, elle peut être présente au travers de deux isotopologues : HDO et D₂O. Les quantités résiduelles de ces deux composés étant cependant faibles (surtout celles du D₂O), l'utilisation d'un taux de conversion dédié à chacune des espèces a été abandonnée au profit d'un taux « global » définit comme le rapport entre le débit molaire partiel d'eau légère dans le rétentat et d'eau lourde dans l'alimentation :

$$\chi_{D_2O} = \frac{y_{H_2O}^{ret} \dot{N}^{ret}}{y_{D_2O}^{alim} \dot{N}^{alim}} \quad (II-25)$$

Cet indicateur est plus précis du fait de l'abondance d'eau légère dans le rétentat comparativement aux deux autres isotopologues de l'eau mais il est cependant est uniquement valable lorsque le courant d'alimentation est exempt d'eau légère ;

- la richesse en deutérium du perméat E_D ; dédeutérer l'effluent alimenté dans le RCM est certes un objectif mais récupérer le deutérium dans un perméat très dilué ne présente qu'un intérêt limité. Le rapport isotopique deutérium-protium dans le perméat est donc à évaluer :

$$E_D = \frac{y_{HD}^{perm} + 2y_{D_2}^{perm}}{2y_{H_2}^{perm} + y_{HD}^{perm}} \quad (II-26)$$

- Répartition relative du deutérium F_i^j dans le courant j sortant du RCM selon sa forme moléculaire i :

$$F_{HD}^{ret} = \frac{y_{HD}^{ret} \dot{N}^{ret}}{2(y_{D_2}^{alim} + y_{D_2O}^{alim})\dot{N}^{alim}} \quad (II-27)$$

$$F_{D_2}^{ret} = \frac{2y_{D_2}^{ret} \dot{N}^{ret}}{2(y_{D_2}^{alim} + y_{D_2O}^{alim})\dot{N}^{alim}} \quad (II-28)$$

$$F_{HDO}^{ret} = \frac{y_{HDO}^{ret} \dot{N}^{ret}}{2(y_{D_2}^{alim} + y_{D_2O}^{alim})\dot{N}^{alim}} \quad (II-29)$$

$$F_{D_2O}^{ret} = \frac{2y_{D_2O}^{ret} \dot{N}^{ret}}{2(y_{D_2}^{alim} + y_{D_2O}^{alim}) \dot{N}^{alim}} \quad (II-30)$$

$$F_{HD}^{perm} = \frac{y_{HD}^{perm} \dot{N}^{perm}}{2(y_{D_2}^{alim} + y_{D_2O}^{alim}) \dot{N}^{alim}} \quad (II-31)$$

$$F_{D_2}^{perm} = \frac{2y_{D_2}^{perm} \dot{N}^{perm}}{2(y_{D_2}^{alim} + y_{D_2O}^{alim}) \dot{N}^{alim}} \quad (II-32)$$

Les débits partiels de chacun des composés dans les courants de sorties pouvant être amenés à évoluer, la répartition relative permet de déterminer de façon directe l'influence d'un paramètre sur les transferts de deutérium.

Les outils de quantification des performances du RCM ayant été exposés, il est à présent possible d'évaluer les tendances sur la base d'analyses de sensibilité effectuées sur les paramètres opératoires du RCM.

II. B. 2. Sensibilité à la variation de température de la membrane

L'objectif de cette série d'essais est d'évaluer l'effet de l'activation thermique sur les deux phénomènes principaux régissant la distribution des espèces dans le RCM, à savoir la conversion catalytique et le transport transmembranaire. Pour ce faire, 5 essais ont été effectués dans une gamme de température comprise entre 320 °C et 400 °C. Les conditions opératoires de cette série de mesures sont données ci-dessous, en données réconciliées :

N° essai	Total NmL.min ⁻¹	Alimentation Composition molaire		Balayage Débit total NmL.min ⁻¹	Température membrane °C	Pression perméat bar abs.	Pression rétenant bar abs.
		YD2O	YN2				
42	100,0 ± 0,3	0,933% ± 0,006%	99,07% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	319,6 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01
47	100,5 ± 0,3	0,929% ± 0,007%	99,07% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	344,8 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,72 ± 0,01
27	100,1 ± 0,3	0,932% ± 0,006%	99,07% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	382,6 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01
50	98,5 ± 0,4	0,949% ± 0,014%	99,05% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	399,4 ± 1,6	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01
45	199,8 ± 0,4	0,935% ± 0,005%	99,07% ± 0,01%	200,0 ± 0,4	320,3 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01
48	199,8 ± 0,4	0,935% ± 0,005%	99,07% ± 0,01%	200,0 ± 0,4	344,7 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01
25	202,6 ± 0,5	0,922% ± 0,005%	99,08% ± 0,01%	199,9 ± 0,4	364,7 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01
28	201,3 ± 0,8	0,928% ± 0,075%	99,07% ± 0,08%	200,0 ± 0,4	382,2 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,73 ± 0,01
51	197,8 ± 0,6	0,945% ± 0,008%	99,06% ± 0,01%	200,0 ± 0,4	398,8 ± 1,6	0,51 ± 0,01	2,72 ± 0,01
46	300,7 ± 0,6	0,932% ± 0,004%	99,07% ± 0,01%	300,1 ± 0,6	320,2 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01
49	300,8 ± 0,6	0,931% ± 0,004%	99,07% ± 0,01%	300,1 ± 0,6	344,0 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01
26	305,8 ± 0,6	0,916% ± 0,004%	99,08% ± 0,01%	299,7 ± 0,6	364,3 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,73 ± 0,01
28	310,3 ± 0,6	0,903% ± 0,004%	99,10% ± 0,01%	300,1 ± 0,6	382,3 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,73 ± 0,01
52	301,1 ± 0,6	0,930% ± 0,004%	99,07% ± 0,01%	300,1 ± 0,6	398,5 ± 1,6	0,50 ± 0,01	2,73 ± 0,01

Tableau 10 – Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation de température de la membrane

La modulation de la température du système est effectuée par un cordon chauffant disposé sur la face externe de la calandre. La température mentionnée dans l'étude correspond cependant à celle de la membrane en alliage Pd₇₇Ag₂₃ mesurée par un thermocouple (de type K) mis en contact direct sur la face externe de celle-ci (côté calandre). Dans l'analyse qui suit, il est supposé que cette mesure de température est représentative de la température moyenne dans l'ensemble du réacteur catalytique à membrane ; de par ce fait, il sera supposé isotherme.

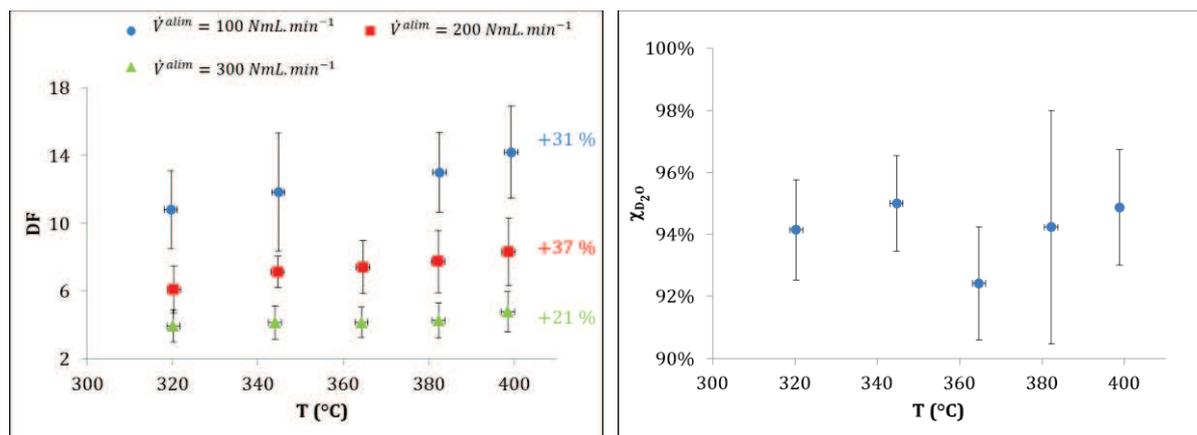


Figure 31 - Évolution facteur de dédeutération en fonction de la température de la membrane

Figure 32 - Évolution taux de conversion du D₂O en fonction de la température de la membrane pour $\dot{V}^{alim} = 200 \text{ NmL.min}^{-1}$

D'après la Figure 31, il apparaît qu'un accroissement de la température de peau de la membrane induit une amélioration du facteur de dédeutération. En effet, un accroissement moyen de 30 % de ce paramètre est constaté entre 320 °C et 399 °C pour 3 débits entrant différents. Or, la précédente étude menée sur la perméation transmembranaire des composés purs (H₂ et D₂) a permis de mettre en avant que la perméabilité de la membrane au deutérium croît de 28 % dans cette même gamme de température. La grande similitude entre l'accroissement du flux transmembranaire et celui du facteur de dédeutération amène à émettre l'hypothèse que l'activation thermique influence peu les équilibres thermodynamiques des réactions d'échange isotopique.

Ceci semble se confirmer sur la Figure 32 qui met en évidence une indépendance du taux de conversion du D₂O par rapport à la variation de température. D'autre part, elle quantifie la fraction d'eau deutérée (HDO et D₂O) convertie en eau légère à environ 94 % ce qui atteste de l'efficacité du système de conversion.

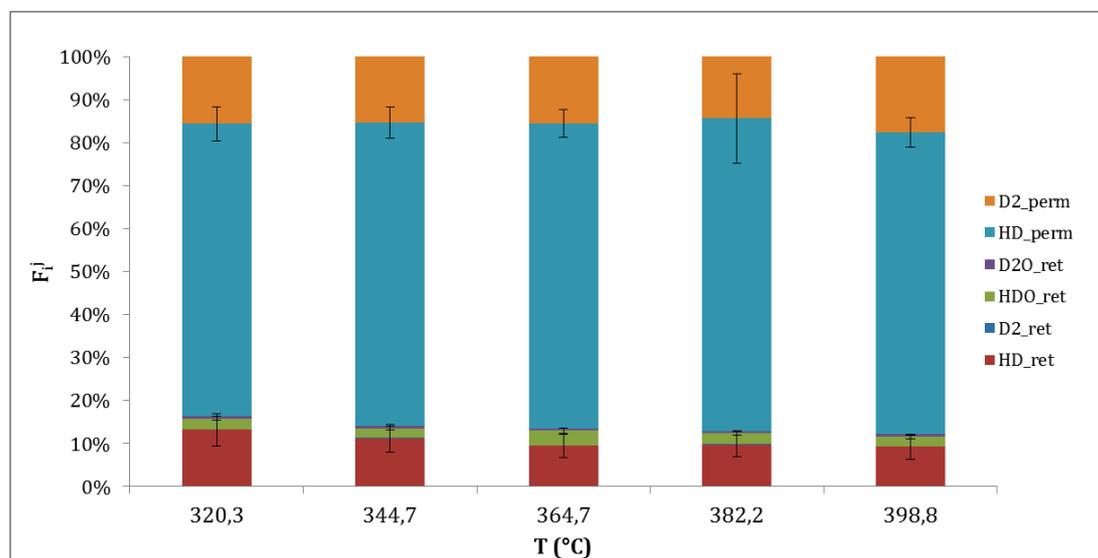


Figure 33 - Évolution taux de conversion du D₂O en fonction de la température de la membrane pour $\dot{V}^{alim} = 200 \text{ NmL.min}^{-1}$

La cartographie de la spéciation des espèces deutérées permet également de constater que la majorité du deutérium résiduel du rétentat se situe sous forme de deutérum d'hydrogène (HD). Ceci signifie donc que les réactions d'échange isotopique ont permis de transposer le deutérium de la molécule d'eau vers celle de dihydrogène mais que cette dernière n'a pu être évacuée par perméation transmembranaire.

Afin de déterminer si cette limitation provient d'une résistance au transfert de matière en phase gazeuse, une série d'essais a été menée au cours de laquelle une variation des débits d'alimentation du tube et de la calandre du RCM a été imposée.

II. B. 3. Sensibilité à la variation du temps de séjour

Dans un tube, le mécanisme de transport des molécules de gaz majoritaire est l'advection. Cependant, dans les zones où les gradients de concentrations sont importants, la diffusion peut avoir une contribution non négligeable. C'est typiquement le cas du transport radial des espèces perméantes dont l'hydrure de deutérium. Ainsi, afin d'augmenter la contribution advective, les molécules sont accélérées par accroissement du débit d'alimentation du tube du RCM. Cependant, afin de conserver le même rapport entre les réactifs introduits dans le RCM, le débit du gaz de balayage suit, comme l'illustre le Tableau 11, la même évolution que celui de balayage.

N° essai	Alimentation			Balayage	Température membrane °C	Pression perméat bar abs.	Pression rétentat bar abs.
	Total NmL.min ⁻¹	Composition molaire		Débit total NmL.min ⁻¹			
		D ₂ O	N ₂				
47	100,5 ± 0,3	0,929% ± 0,007%	99,07% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	344,8 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,72 ± 0,01
48	199,8 ± 0,4	0,935% ± 0,005%	99,07% ± 0,01%	200,0 ± 0,4	344,7 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01
49	300,8 ± 0,6	0,931% ± 0,004%	99,07% ± 0,01%	300,1 ± 0,6	344,0 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,72 ± 0,01

Tableau 11 – Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation du temps de séjour dans le RCM

Cependant, la Figure 34 met en avant une diminution de la plupart performances du RCM avec l'augmentation du débit d'alimentation. En effet, l'abondance relative des espèces deutérées récupérées dans le rétentat croît de manière significative et tout particulièrement la contribution relative à l'hydrure de deutérium. Les performances du RCM sont donc bien limitées par la perméation des produits de réactions. Cependant, dans le cas présent, cette limitation n'est pas liée à une résistance en phase gazeuse mais simplement à la surface de perméation développée par la membrane. En effet, le maintien de la composition du courant d'alimentation malgré l'augmentation de son débit impose nécessairement d'accroître les débits partiels et notamment celui de l'eau lourde. Les quantités de produits formés sont donc bien plus importantes et ne parviennent plus à être évacuées au travers de la membrane et ce, même si la densité de flux transmembranaire croît (suite à l'augmentation de la différence de pression partielle en hydrure de deutérium).

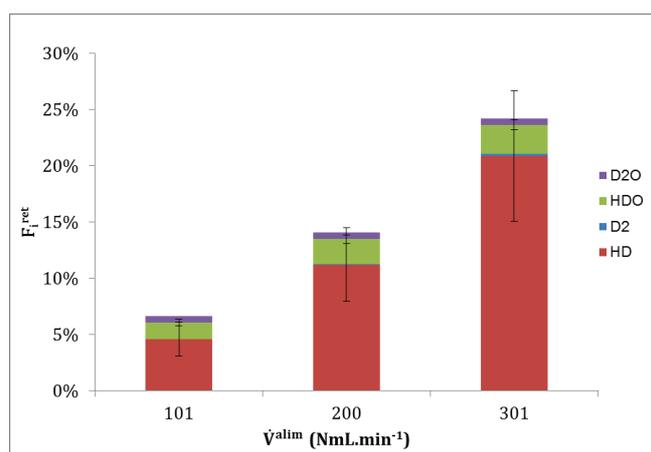


Figure 34 – Évolution de la répartition des espèces deutérées dans le rétentat en fonction du débit d'alimentation du RCM

\dot{V}_{alim} NmL. min ⁻¹	χ_{D_2O}	$y_{H_2}^{ret}$
100,5 ± 0,3	96,5 % ± 1,7 %	19,9 % ± 0,5 %
199,8 ± 0,4	95,0 % ± 1,5 %	18,9 % ± 0,4 %
300,8 ± 0,6	94,2 % ± 1,6 %	16,6 % ± 0,5 %

Tableau 12 – Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation du temps de séjour dans le RCM

Cependant il est intéressant de noter que, comme le rapporte le Tableau 12, le taux de conversion de l'eau lourde n'est que peu impacté par cette diminution du temps de séjour. Ainsi, le temps de contact entre le mélange réactionnel et les particules de catalyseur n'influence pas la conversion du polluant ce qui va dans

le sens d'un système réactionnel en équilibre thermodynamique. Ceci sera d'ailleurs démontré au paragraphe IV. A. 2.

L'accroissement du débit de D₂O en entrée n'influence pas exclusivement la répartition des espèces deutérées mais également, comme il est rapporté dans le Tableau 12, celle du diprotium dans le rétentat. Sa diminution n'est non pas due à celle du temps de séjour mais une fois de plus mais à la quantité nécessaire au respect de l'état d'équilibre thermodynamique. Il en résulte donc une modification des profils axiaux de perméation en H₂ tout au long de la membrane.

Les performances du RCM se sont avérées dépendre de la quantité d'eau lourde utilisée. Ainsi, il semble intéressant d'étudier leur évolution lorsque le taux de dilution des impuretés dans le courant d'alimentation évolue.

II. B. 4. Sensibilité à la variation de composition de l'alimentation

II. B. 4. a) Teneur en eau lourde

Cette série d'essais a pour objectif d'évaluer la réponse du RCM à une variation de la quantité de D₂O injectée. Pour ce faire, comme l'indique le

N° essai	Débit total NmL.min ⁻¹	Alimentation Composition molaire		Balayage Débit total NmL.min ⁻¹	Température membrane °C	Pression perméat bar abs.	Pression rétentat bar abs.
		D ₂ O	N ₂				
73	98,1 ± 0,3	0,247% ± 0,005%	99,75% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,9 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
60	99,3 ± 0,3	0,282% ± 0,006%	99,72% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,1 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
59	99,6 ± 0,3	0,469% ± 0,005%	99,53% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	319,9 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
58	99,5 ± 0,3	0,751% ± 0,006%	99,25% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	319,1 ± 1,9	0,50 ± 0,01	2,91 ± 0,01
64	99,3 ± 0,5	0,867% ± 0,020%	99,13% ± 0,02%	100,0 ± 0,2	320,5 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
72	98,9 ± 0,3	0,943% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,6 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
77	98,7 ± 0,3	0,945% ± 0,007%	99,05% ± 0,01%	100,1 ± 0,2	320,7 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,94 ± 0,01
70	98,7 ± 0,3	1,134% ± 0,007%	98,87% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,7 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
71	100,4 ± 0,3	1,674% ± 0,009%	98,33% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,8 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
34	101,7 ± 0,1	2,753% ± 0,013%	97,25% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,3 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
35	100,2 ± 0,4	3,667% ± 0,049%	96,33% ± 0,05%	100,0 ± 0,2	319,1 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01

Tableau 13, le débit d'alimentation du tube et la pression du rétentat ont été maintenus aussi constants que faire se peut afin de conserver les conditions hydrodynamiques stables entre les essais.

N° essai	Débit total NmL.min ⁻¹	Alimentation Composition molaire		Balayage Débit total NmL.min ⁻¹	Température membrane °C	Pression perméat bar abs.	Pression rétentat bar abs.
		D ₂ O	N ₂				
73	98,1 ± 0,3	0,247% ± 0,005%	99,75% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,9 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
60	99,3 ± 0,3	0,282% ± 0,006%	99,72% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,1 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
59	99,6 ± 0,3	0,469% ± 0,005%	99,53% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	319,9 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
58	99,5 ± 0,3	0,751% ± 0,006%	99,25% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	319,1 ± 1,9	0,50 ± 0,01	2,91 ± 0,01
64	99,3 ± 0,5	0,867% ± 0,020%	99,13% ± 0,02%	100,0 ± 0,2	320,5 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
72	98,9 ± 0,3	0,943% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,6 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
77	98,7 ± 0,3	0,945% ± 0,007%	99,05% ± 0,01%	100,1 ± 0,2	320,7 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,94 ± 0,01
70	98,7 ± 0,3	1,134% ± 0,007%	98,87% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,7 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
71	100,4 ± 0,3	1,674% ± 0,009%	98,33% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,8 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
34	101,7 ± 0,1	2,753% ± 0,013%	97,25% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,3 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
35	100,2 ± 0,4	3,667% ± 0,049%	96,33% ± 0,05%	100,0 ± 0,2	319,1 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01

Tableau 13 – Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation de la teneur en D₂O dans le courant d'alimentation du RCM

Cette série d'essais montre certainement la tendance la moins attendue de toute cette campagne de mesure. En effet, la Figure 35 met en avant un accroissement du facteur de dédeutération avec la teneur en eau lourde jusqu'à une teneur proche de 1,2 %_{mol.} au-delà de laquelle la tendance s'inverse. Ceci signifie donc

que, pour les faibles teneurs en polluant dans le courant d'alimentation, le RCM est d'autant plus efficace et performant que la quantité de polluant injectée est importante.

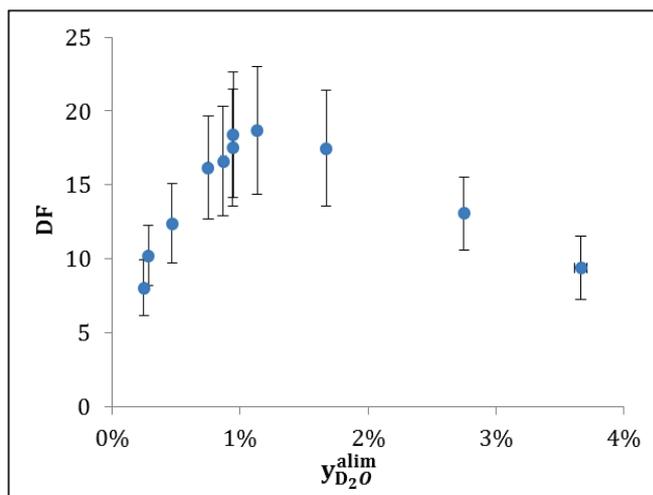


Figure 35 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en eau lourde dans l'alimentaion

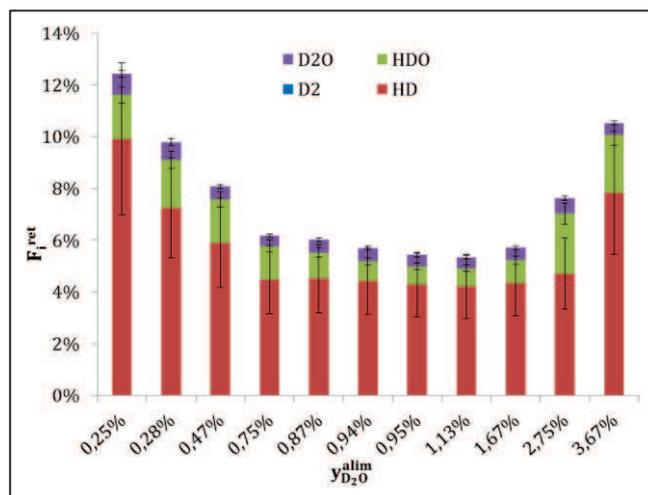


Figure 36 – Évolution de la répartition des espèces deutérées dans le rétentat en fonction de la teneur en eau lourde dans l'alimentaion

Ce comportement trouve son explication dans la diminution de la contribution de l'hydrure de deutérium dans la répartition du deutérium dans le rétentat. Bien entendu, il ne s'agit là que de contributions relatives ; la composition en hydrure de deutérium mesurée dans le courant de rétentat croît du fait de l'augmentation de la teneur en eau lourde. Ceci semble expliquer la raison du comportement observé sur la Figure 36. En effet, l'accroissement de la quantité d'hydrure de deutérium produite va, par voie de conséquence, augmenter sa pression partielle dans le tube et donc son flux de perméation transmembranaire. Ceci se confirme par les résultats de simulation présentés au paragraphe IV. C. 1.

Quant à la diminution du facteur de dédeutération pour des teneurs en eau lourde plus importantes, elle se justifie par la diminution du taux de conversion de l'eau lourde accompagnant un accroissement de la teneur relative en HDO dans le rétentat. Le volume du lit fixe étant constant, ce comportement est tout à fait attendu.

Un autre constat intéressant concerne la répartition du deutérium dans le perméat. En effet, il apparaît que plus la quantité de D₂O apportée par l'alimentation est élevée, plus le rapport y_{D_2}/y_{HD} augmente ; ceci s'explique par le fait que ce rapport est directement lié à la recombinaison des espèces radicalaires (i.e. H et D) sur la face de la membrane située côté calandre. Or cette face étant fortement exposée au diprotium, les sites actifs de dissociation/recombinaison sont majoritairement mobilisés par des atomes de protium, ce qui explique le fait qu'après diffusion au travers de la membrane, l'atome de deutérium aura statistiquement plus d'opportunité de se recombinaison avec un protium qu'avec un deutérium. Néanmoins, en augmentant la teneur en D₂O dans l'alimentation, le nombre d'atomes de deutérium perméant croît, ce qui s'accompagne d'une augmentation de la probabilité de trouver deux sites actifs adjacents occupés par cet isotope et donc de les recombinaison sous forme de dideutérium.

La quantité de deutérium introduite dans l'alimentation semble donc influencer la distribution des espèces dans le perméat. Ainsi, le prochain paragraphe va s'intéresser à l'impact produit par l'utilisation d'un polluant secondaire dans le courant d'alimentation : le dideutérium.

II. B. 4. b) Teneur en dideutérium

Au cours de cette série d'essais la teneur en D₂ dans la charge alimentant le tube du RCM a été progressivement augmentée selon les proportions mentionnées dans le Tableau 15.

N° essai	Débit total NmL.min ⁻¹	Alimentation Composition molaire			Balayage Débit total NmL.min ⁻¹	Température membrane °C	Pression perméat bar abs.	Pression rétenant bar abs.
		D ₂	D ₂ O	N ₂				
72	98,9 ± 0,3	0,00% ± 0,00%	0,943% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,6 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
69	101,1 ± 0,4	0,25% ± 0,01%	0,923% ± 0,007%	98,83% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,4 ± 1,8	0,50 ± 0,01	2,91 ± 0,01
65	100,9 ± 0,3	0,50% ± 0,01%	0,926% ± 0,006%	98,58% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,4 ± 1,5	0,50 ± 0,05	2,92 ± 0,01
66	99,9 ± 0,3	0,75% ± 0,01%	0,935% ± 0,010%	98,31% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,4 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
67	99,5 ± 0,5	1,01% ± 0,04%	0,926% ± 0,069%	98,07% ± 0,08%	100,0 ± 0,2	320,4 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01

Tableau 15 : Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation de la teneur en D₂ dans le courant d'alimentation du RCM

En termes de facteur de dédeutération, il apparaît sur la Figure 37 que l'ajout de dideutérium dans la charge permet d'améliorer le taux de récupération de deutérium dans le perméat. Ceci est directement lié au fait que cette espèce additionnelle ne nécessite pas de transformation chimique avant perméation.

Le dideutérium injecté est donc directement évacué vers le perméat comme le confirme la dépendance linéaire entre sa teneur dans le courant d'alimentation et l'enrichissement en deutérium du perméat. Ceci signifie que la surface de perméation disponible est suffisante pour absorber cet accroissement de polluant sans perturber la conversion de l'eau lourde.

$y_{D_2O}^{alim}$	$y_{D_2}^{perm} / y_{HD}^{perm}$
0,247% ± 0,005%	6,9% ± 0,5%
0,281% ± 0,006%	6,6% ± 0,5%
0,469% ± 0,005%	8,1% ± 0,6%
0,751% ± 0,006%	9,9% ± 0,8%
0,872% ± 0,024%	13,8% ± 1,1%
0,943% ± 0,007%	12,7% ± 1,0%
0,945% ± 0,007%	13,3% ± 1,1%
1,135% ± 0,007%	14,4% ± 1,1%
1,674% ± 0,009%	19,2% ± 1,5%
2,724% ± 0,015%	17,9% ± 1,3%
3,54% ± 0,27%	18,2% ± 3,1%

Tableau 14 – Évolution du rapport d'espèces deutérées dans le perméat en fonction de la teneur en eau lourde dans l'alimentation

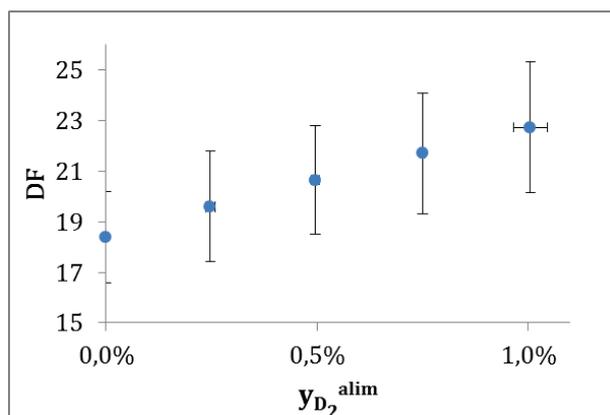


Figure 37 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en dideutérium dans l'alimentation

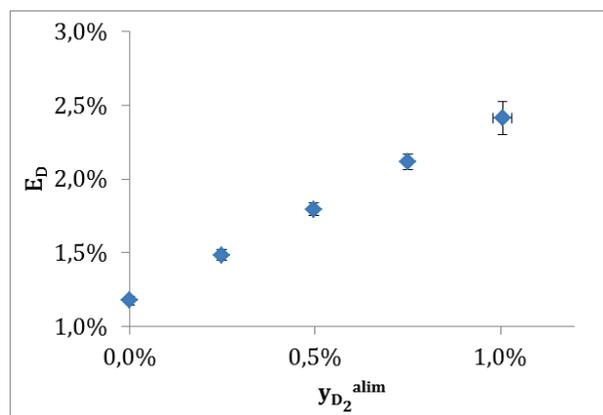


Figure 38 – Évolution de la richesse du perméat en fonction de la teneur en dideutérium dans l'alimentation

Jusqu'à présent, les essais conduits ont mis en avant une limitation des performances du lit fixe liée à la perméation des produits de réactions. La prochaine suite d'essais va donc s'intéresser à l'influence du potentiel d'échange transmembranaire.

II. B. 5. Sensibilité à la variation de pression transmembranaire

L'objectif de cette analyse est d'évaluer plus spécifiquement l'influence de la perméation sur les performances du RCM. Néanmoins, les contraintes de dimensionnement ne permettent pas de réaliser des essais à des pressions totales du perméat inférieures à 300 mbar abs. En deçà de cette limite, la différence de pression entre le piquage de la ligne de prélèvement et l'analyseur n'est plus suffisante pour assurer le débit d'analyse requis. Or, d'après la loi de Richardson rappelée par la relation (II-23), le potentiel d'échange assurant le flux de perméation est la différence de pression partielle. Ainsi, afin de pouvoir prospecter une plage plus importante, il a été décidé de diluer le courant de balayage avec du diazote de façon à diminuer les pressions partielles des isotopologues du dihydrogène côté calandre. Les gammes de pressions partielles de même que les autres conditions opératoires sont résumées ci-dessous :

N° essai	Alimentation				Balayage		Température membrane °C	Pression perméat bar abs.	Pression rétentat bar abs.
	Débit total NmL.min ⁻¹	Composition molaire		Débit total NmL.min ⁻¹	y _{N₂} NmL.min ⁻¹				
		D ₂ O	N ₂						
72	98,9 ± 0,3	0,943% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	0,0% ± 0,0%	320,6 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01	
63	100,9 ± 0,0	0,925% ± 0,003%	99,07% ± 0,00%	99,9 ± 0,0	25,0% ± 0,2%	320,5 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01	
61	100,9 ± 0,5	0,925% ± 0,010%	99,08% ± 0,50%	99,8 ± 0,4	49,9% ± 0,5%	320,0 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01	
62	100,9 ± 0,0	0,925% ± 0,003%	99,07% ± 0,00%	99,8 ± 0,0	74,9% ± 0,7%	319,8 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,91 ± 0,02	

Tableau 16 : Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation de la teneur en N₂ dans le courant de balayage du RCM

Au vue des résultats présentés sur la Figure 39, il apparaît que cette série d'essais a offert les meilleurs résultats en termes d'efficacité de récupération du deutérium ; en effet, un facteur de dédeutération avoisinant 47 a été atteint pour une teneur en diazote dans l'alimentation de la calandre de 75 %_{mol}. De tels rendements s'expliquent, comme l'illustre la Figure 40, par une diminution de la teneur en deutérium d'hydrogène dans le rétentat suite à un accroissement de son flux de perméation (de même que celui de dideutérium). Cependant, la dilution du mélange gazeux contenu dans la calandre a pour effet d'abaisser également la pression partielle en diprotium et donc, par voie de conséquence, de son flux de perméation. De ce fait, la teneur en diprotium diminue dans le tube du RCM provoquant donc une baisse du taux de conversion de l'eau lourde expliquant l'accroissement de la contribution de l'HDO dans la répartition des espèces deutérées dans le rétentat.

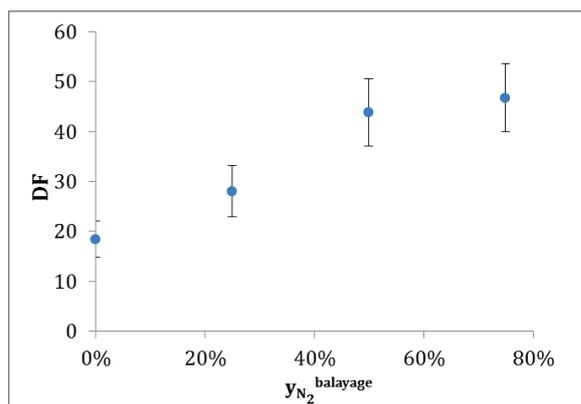


Figure 39 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en diazote dans le courant de balayage

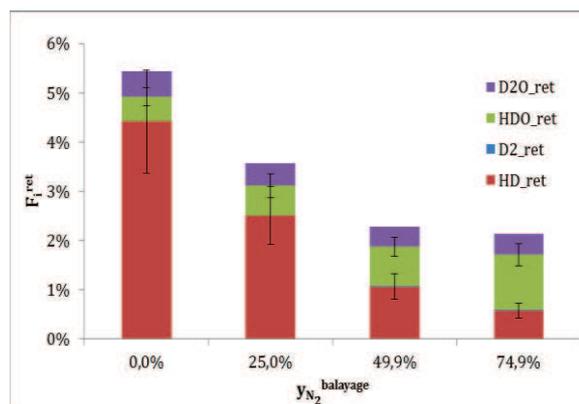


Figure 40 – Évolution de répartition des espèces deutérées dans le rétentat en fonction de la teneur en diazote dans le courant de balayage

De la même manière, avec la diminution de l'apport en protium par le courant de balayage et l'augmentation de celui en deutérium par perméation, le perméat n'a de cesse de s'enrichir, comme l'illustre la Figure 41, avec la dilution du courant de balayage. Cela dit, cette tendance devra inéluctablement s'inverser car il existe un seuil au-delà duquel le diprotium introduit ne permet plus de convertir suffisamment d'eau lourde pour produire des espèces perméantes.

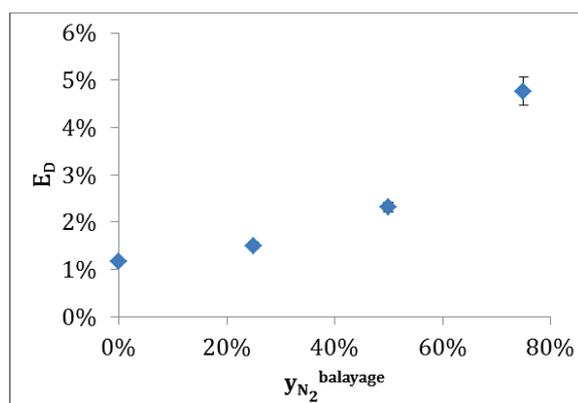


Figure 41 – Évolution de la richesse du perméat en fonction de la teneur en diazote dans le courant de balayage

Cette modulation du potentiel de transfert transmembranaire induit donc une réelle compétition entre les mécanismes de perméation et de conversion catalytique. Il existe donc un optimum de fonctionnement dont la détermination des coordonnées ne faisait pas l'objet de cette étude.

Afin d'isoler pleinement la contribution associée à la perméation, une dernière série d'essais se propose d'étudier l'influence du débit de gaz de balayage.

II. B. 6. Sensibilité à la variation de débit du gaz de balayage

La précédente série d'essais a démontré que diluer le courant de balayage accroissait le flux de perméation des produits de réaction mais privait cependant le mélange réactionnel d'une partie de ses réactifs. Afin de maintenir une pression partielle en diprotium en entrée de la calandre constante (et donc un flux de perméation identique) entre les essais, seul le débit de balayage a été modifié selon les conditions opératoires énumérées dans le Tableau 18. Ceci maintient cependant l'avantage de modifier la pression partielle des produits de réaction ayant perméé (i.e. HD et D₂) au travers du renouvellement du volume gazeux de la calandre.

N° essai	Débit total NmL.min ⁻¹	Alimentation Composition molaire		Balayage Débit total NmL.min ⁻¹	Température membrane °C	Pression perméat bar abs.	Pression rétentat bar abs.
		D ₂ O	N ₂				
74	99,0 ± 0,3	0,942% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	50,0 ± 0,1	320,8 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
72	98,9 ± 0,3	0,943% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	100,0 ± 0,2	320,6 ± 1,5	0,51 ± 0,01	2,92 ± 0,01
75	99,0 ± 0,3	0,943% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	150,0 ± 0,3	320,6 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01
76	98,5 ± 0,3	0,947% ± 0,007%	99,05% ± 0,01%	200,1 ± 0,4	320,5 ± 1,5	0,50 ± 0,01	2,92 ± 0,01

Tableau 17 : Conditions opératoires des essais de sensibilité à la variation du débit du courant de balayage du RCM

Ceci a donc pour effet, comme l'illustre la Figure 42, d'accroître le facteur de dédeutération avec le débit de gaz de balayage sans pour autant, contrairement au cas précédent, accroître la teneur en eau deutérée non convertie dans le rétentat. Cet accroissement se doit cependant de tendre vers une valeur asymptotique, pouvant être estimée numériquement, qui serait obtenue pour des débits de balayage suffisamment importants pour que la pression partielle en deutériure d'hydrogène dans la calandre soit considérée comme nulle.

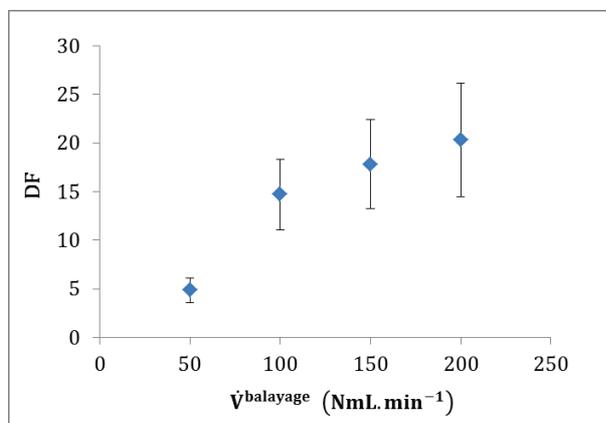


Figure 42 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction du débit du courant de balayage du RCM

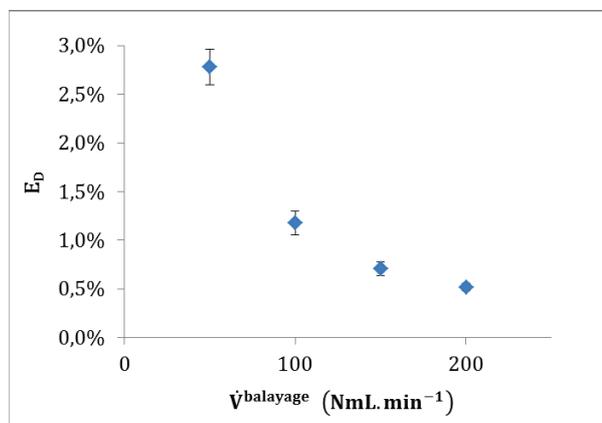


Figure 43 – Évolution de la richesse du perméat en fonction de la teneur en diazote dans le courant de balayage

Cependant, comme l'illustre la Figure 43, accroître le débit de diprotium dans la calandre a un effet néfaste sur la richesse du perméat. Même si sa diminution est synonyme d'accroissement des coûts d'investissement (un perméat entrant dans l'unité de séparation isotopique avec un faible enrichissement isotopique nécessitera une installation de dimension plus importante pour récupérer le deutérium avec une même pureté donnée) et de fonctionnement de l'unité de séparation isotopique qui serait utilisée pour traiter le perméat dans le cas d'une application industrielle, il s'agit d'un bon indicateur de la marge de progression du facteur de dédeutération. En effet, plus sa valeur est éloignée de zéro, plus le flux transmembranaire des produits de réaction peut être accru et donc, par voie de conséquence, la performance globale du RCM.

II.C. Synthèse des essais

Une campagne de mesure a été menée sur le pilote RCM-D1 dans l'objectif d'étudier les réponses d'un réacteur catalytique à membrane à des perturbations de :

- température de peau de la membrane ;
- temps de séjour ;
- teneurs en eau lourde et en dideutérium dans l'alimentation ;
- pression partielle dans la calandre ;
- débit de gaz de balayage.

La réconciliation des résultats expérimentaux et l'évaluation des incertitudes de mesures ont permis de montrer une bonne reproductibilité des essais.

D'une manière générale, la perméation transmembranaire des produits de réactions (HD et D₂) est le mécanisme prépondérant limitant l'efficacité du RCM. Ceci n'empêche cependant pas d'atteindre des taux de conversions des eaux deutérées (HDO et D₂O) en eau légère (H₂O) de plus de 95%. De plus, des facteurs de dédeutération de 10 à 20 ont été obtenus, suivant les conditions opératoires mises en œuvre (une valeur moyenne de 11 a été observée sur les 76 essais effectués). Ces facteurs ont été augmentés jusqu'à une valeur de 48, en augmentant la différence de pression transmembranaire (par dilution de l'hydrogène de la calandre dans de l'azote). Ces performances sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés par Borgognoni et ses collaborateurs [115] ou Demange et ses collaborateurs [116] lors de leurs essais de deutération d'eau légère dans un RCM similaire à celui utilisé dans cette étude.

Alors que la variation de température n'a fait apparaître qu'une activation thermique de la perméation transmembranaire (dont l'amplitude est en accord avec les mesures de perméabilité des isotopes effectuées dans le cadre de la qualification du RCM), la variation des pressions partielles dans la calandre, par dilution avec du diazote, a permis de mettre en avant que la limitation des performances du RCM provenait majoritairement de l'évacuation des produits de réactions (i.e. HD et D₂). Ceci signifie donc que le ratio entre la masse de catalyseur et la surface de perméation, un critère dimensionnant, peut être diminué pour le traitement des effluents prospectés dans cette étude. L'ajout de dideutérium dans l'alimentation n'a pas eu d'effet négatif sur les performances du RCM. Cette espèce perméante, ne nécessitant pas de conversion préalable contrairement à l'eau lourde, a donc pu être évacuée vers la calandre au travers d'une surface de la membrane qui n'était pas exploitée à cette fin (et très probablement située à proximité de l'entrée du lit fixe).

Pour beaucoup de procédés, un optimum local correspond rarement à un optimum global ; et le RCM ne déroge pas à la règle. En effet, il est apparu qu'une méthode efficace pour améliorer le facteur de dédeutération est d'accroître le débit du gaz de balayage. Celui-ci permet d'intensifier le flux de perméation des produits de réactions tout en préservant celui du diprotium. Néanmoins, la richesse du perméat s'en trouve fortement réduite ce qui rend la revalorisation du deutérium qu'il contient plus coûteuse.

Sur la base de ces observations, le prochain chapitre se propose de développer un modèle phénoménologique rendant compte des performances mesurées expérimentalement au travers de la détermination de champs de propriétés s'établissant au sein du RCM. La validité de ces prédictions pourra alors être établie par comparaison aux mesures rapportées ici. Après quoi, il pourra en outre être envisageable de mettre à l'épreuve sa prédictibilité en étudiant l'influence de paramètres géométriques conservés constants au cours de cette campagne d'essais.

Chapitre III : Modélisation du réacteur catalytique à membrane

Les réacteurs catalytiques membranaires allient à la fois les propriétés de conversion catalytiques d'un métal de transition (en l'occurrence déposé sur les particules poreuses constituant le lit fixe du RCM) et de séparation d'une membrane sélective. Bien que le coût de ces dernières, généralement constituées de métaux précieux, rendent l'industrialisation des RCM difficile, les procédés membranaires sont de plus en plus étudiés que ce soit pour améliorer le rendement des procédés de traitement de produits pétroliers à faible valeur ajoutée ou la pureté de produits pharmaceutiques à très forte valeur ajoutée [117]. A ce titre, la majorité des modèles disponibles dans la littérature traitent de la production d'hydrogène par génération de SynGas (e.g. vaporéformage ou oxydation partielle d'hydrocarbures légers, déshydrogénation d'alcool) [118]. Dans la thématique de la détritiation de vapeurs d'eau, les modèles proposés sont plus dédiés au dimensionnement de prototypes qu'à la compréhension des phénomènes qui s'y déroulent. A titre d'exemple, Birdshell et Willms [119] proposent un modèle pour la décontamination d'eau et de méthane tritiés. Celui-ci se base sur une approche piston pur 1D et la diffusion radiale des espèces perméantes dans le lit est prise en compte par un terme de résistance au transfert calculée par un modèle de film. En 2011, Tosti et ses collaborateurs [120] dimensionnent un RCM pour le traitement de vapeur d'eau tritiée par un modèle équivalent sans considérer de résistance au transfert. L'influence d'autres isotopologues sur la perméation du dihydrogène est prise en compte par une modification empirique de la loi de Richardson également rapportée par Glugla et ses collaborateurs [121]. Le modèle le plus complet reste cependant celui de Munakata et Demange [64]. Basé sur les précédents travaux de Munakata et de ses collaborateurs [63], ce modèle considère un écoulement piston dans le lit fixe et tient compte de l'effet des particules sur la distribution axiale et radiale des espèces par un terme de dispersion. Considérant la contre perméation des différents isotopologues d'une manière analogue aux auteurs précédents, ils rapportent qu'une approche bidimensionnelle est indispensable pour comprendre et optimiser le fonctionnement des RCM. Néanmoins, ces modèles ne considèrent en aucun cas le transfert de matière interfacial entre le catalyseur et la phase fluide et encore moins les irrégularités d'écoulement associées aux effets de parois inhérents aux lits fixes contenus. D'autre part, les flux transmembranaires étant exprimés en espèces atomiques et non moléculaires, la connaissance de la spéciation du perméat est inaccessible malgré l'intérêt qu'elle peut représenter pour le dimensionnement de l'unité de séparation isotopique traitant cet effluent.

De ce fait, il apparaît nécessaire, dans une approche phénoménologique du problème, de représenter fidèlement les mécanismes de transport s'établissant au sein de ce système afin d'une part de quantifier les performances du RCM et d'autre part, d'assister l'optimisation du dimensionnement d'un réacteur de dimension supérieure. Pour ce faire, une approche bidimensionnelle a été adoptée dans cette étude. Le transport de quantité de mouvement sera déterminé par résolution des équations de Navier-Stokes en tenant compte des profils de porosité induits par le confinement du lit fixe ; ceci permettra de tenir compte de la non-idéalité de l'écoulement qui ne peut être prédite par le modèle piston. Les champs de concentrations seront déduits de la physique des transferts multi-constituants et l'influence des particules sera prise en compte par des effets dispersifs. Dans le lit fixe, le transport de quantité de matière sera considéré séparément dans chacune des phases gaz et solide afin de tenir compte des résistances interfaciales.

Afin d'introduire ce modèle, ce chapitre se propose dans un premier temps de définir le système et d'identifier les hypothèses sous-jacentes au modèle proposé avant d'en présenter les équations constitutives.

S'en suivra un argumentaire sur le paramétrage de ce modèle qui se soldera par une présentation de la stratégie de simulation employée.

III.A. Définition du système

Le RCM et son principe de fonctionnement ayant été détaillés au chapitre précédent, il est simplement rappelé ici qu'il est constitué de 3 tubes concentriques dont l'intermédiaire constitue la membrane en alliage palladium-argent. Le lit fixe est maintenu dans l'entrefer interne dont l'entrée constitue l'alimentation et la sortie (tube central) le rétentat. L'espace contenu entre la membrane et la calandre est alimenté par le courant de balayage permettant d'évacuer les espèces ayant perméé au travers de la membrane vers le perméat.

III. A. 1. Géométrie

La configuration cylindrique de ce RCM fait apparaître une symétrie autour de l'axe de révolution des tubes. Ceci permet donc de simplifier le domaine de résolution des équations de transport à une surface sous couvert de l'hypothèse d'invariance des propriétés du domaine sur la coordonnée rotationnelle.

Se pose cependant le problème des piquages des courants d'alimentation, de balayage et de perméat. L'orthogonalité de leur orientation par rapport à l'axe de révolution du tube tendrait à invalider l'hypothèse d'axi-symétrie. Pour y pallier, le domaine de calcul sera réduit dans sa dimension axiale, comme l'illustre la Figure 44, à la longueur de la membrane et, par la même, à celle du lit fixe.

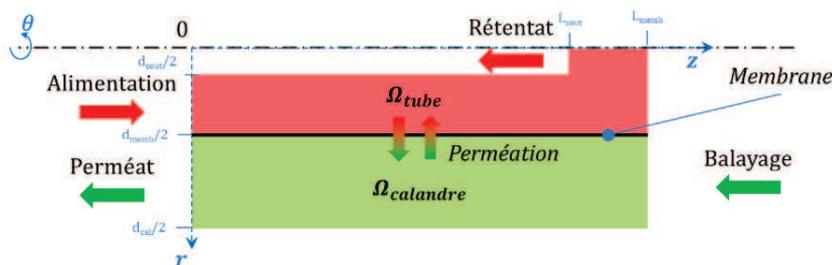


Figure 44 – Domaines de calculs

La Figure 44 laisse apparaître deux domaines de calculs bien distincts :

- un premier, représenté en rouge et noté Ω_{tube} , correspond au lit fixe dans lequel s'effectue la conversion des impuretés. Les champs de concentrations des espèces définies dans ce domaine seront déterminés par résolution des bilans matière partiels issus du modèle hétérogène [122]. Le champ de vitesses interstitielles sera, quant à lui, déterminé par résolution des équations de Navier-Stokes moyennées (i.e. les vitesses et porosité seront moyennées et considérées constantes sur une maille de calcul). La détermination du champ de pression sera assurée par résolution de l'équation de continuité générale (i.e. bilan matière global). Les variables associées à ce domaine seront toutes identifiées par l'exposant « tube » ;
- un second, en vert, noté $\Omega_{calandre}$. S'agissant d'un domaine dans lequel vont principalement s'écouler les isotopologues du dihydrogène en phase gazeuse, le champ de vitesses sera calculé par résolution des équations de Navier-Stokes en régime laminaire. Comme précédemment, le champ de pression sera déterminé par résolution de l'équation de continuité. Les champs de concentrations des espèces définies dans ce domaine seront, quant à eux, déterminés par les équations de convection-diffusion. Les variables associées à ce domaine seront toutes identifiées par l'exposant « cal ».

Ces deux domaines sont séparés par une frontière : la membrane. Le flux interfacial qui la traverse couple donc les domaines Ω_{tube} et $\Omega_{calandre}$; les équations constitutives du modèle ne peuvent donc pas être résolues de manière séparées.

Le choix a été fait de ne pas modéliser les champs de concentrations des espèces perméantes au sein de cette dernière. Ceci est motivé par deux raisons :

- d'une part, la diffusion transmembranaire unidirectionnelle des espèces dissoutes suit une loi de Fick conduisant donc à un profil radial de concentration linéaire. Modéliser un tel comportement n'apporte rien à l'analyse phénoménologique du système car seule l'expression analytique de la densité de flux de perméation des espèces moléculaires présentes en phase gazeuse suffit pour tenir compte de la discontinuité de flux due à la membrane ;
- d'autre part, si cette équation de diffusion était ajoutée dans une nouvelle zone $\Omega_{membrane}$, elle nécessiterait des conditions aux limites de type Dirichlet (i.e. les concentrations en espèces dissoutes aux frontières $\partial_{\Omega_{tube}}/\partial_{\Omega_{membrane}}$ et $\partial_{\Omega_{membrane}}/\partial_{\Omega_{calandre}}$). Néanmoins, si un tel type de conditions aux limites était appliqué, il ne permettrait pas de satisfaire la continuité de flux des isotopologues du dihydrogène définie dans les domaines Tube et Calandre.

La résolution d'un tel problème s'effectue par une méthode dite du *stiff-spring* [123], consistant non pas à imposer une condition de Dirichlet en cette frontière (e.g. Tube/Membrane) mais à écrire le flux $\dot{N}_{perm,i}$ de l'isotopologue i au travers de cette frontière comme le produit d'un potentiel d'échange par un coefficient de transfert fictif M (i.e. purement numérique et dont l'unité est homogène à une vitesse) qui prendra une valeur très importante afin de faire tendre le potentiel d'échange vers zéro. Comme l'illustre la relation (III-1), cette approche peut être vue comme un modèle de transfert de matière dans un film stagnant pour lequel l'épaisseur de la couche limite serait infinitésimale.

$$\dot{N}_{perm,i} = M \left(C_j^{memb} - K_{S,j} \sqrt{P_i^{tube}} \right) \quad \begin{cases} \forall i \in Q_2 \\ \forall j \in Q \end{cases} \quad (III-1)$$

Avec C_j^{memb} la concentration en espèce j dissoute dans la membrane (mol.m^{-3}), P_i^{tube} la pression partielle de l'espèce j dans le tube (Pa) et $K_{S,j}$ la constante de Sieverts de l'espèce j ($\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-0,5}$) ayant pour expression :

$$K_{S,j} = \frac{C_j^{memb}}{\sqrt{P_i^{tube}}} \quad (III-2)$$

Néanmoins, même si cette approche a remporté un vif succès notamment pour la modélisation du transport du tritium dans les couvertures tritigènes des réacteurs de fusion [124], la formulation (III-1) pose une difficulté numérique importante du fait de la différence d'ordre de grandeur entre le coefficient M (ayant pour valeur typique 10^3 à 10^5 m.s^{-1}) et le potentiel d'échange qui se doit, par essence, de tendre vers zéro. La convergence des cas de calcul est donc totalement liée à ce paramètre non-physique dont la valeur est ajustée par pur empirisme.

Au vue de ces deux aspects, la modélisation du transport de quantité de matière dans la membrane n'a pas été prise en compte.

III. A. 2. Hypothèses

Les équations de transport des quantités de matière et de mouvement seront résolues dans chacun des deux domaines introduits précédemment sous couvert des hypothèses suivantes :

- le cylindre est réduit à une géométrie plane axisymétrique ; les fluctuations des variables par rapport à l'angle de rotation autour de l'axe central du RCM seront négligées ($\partial/\partial\theta = 0$) ;
- La zone catalytique (i.e. le lit fixe de particules de catalyseur) est modélisée avec une approche hétérogène. Les résistances au transfert de matière intra-granulaires sont négligées ;
- Le RCM est isotherme ($\partial/\partial T = 0$) ;
- La membrane est considérée sans défaut (sélectivité infinie envers les isotopes de l'hydrogène) ;
- La solution solide formée lors de l'hydrogénation de la membrane est idéale et le comportement PVT de la phase gaz est modélisé par l'équation d'état des gaz parfaits ;
- L'écoulement est considéré isovolumique (incompressibilité dynamique car $Ma < 0,3$) ;
- La variation d'énergie potentielle est négligeable (écoulement non pesant) ;

- Les particules de catalyseur sont assimilées à des cylindres de diamètre φd_p avec φ le facteur de sphéricité du catalyseur et d_p un diamètre équivalent à une sphère de même rapport surface/volume que le catalyseur commercial utilisé sur le banc d'essais RCM-D1 ;
- Le mélange gazeux a un comportement rhéologique newtonien ;
- Les réactions seront supposées s'effectuer à la surface des particules de catalyseur.

III.B. Modélisation du domaine Ω_{tube}

III. B. 1. Analyse phénoménologique

Comme détaillé précédemment, le domaine Ω_{tube} est constitué d'un lit fixe de particules de catalyseur au sein duquel s'écoule un mélange réactionnel fluide. Il sera donc modélisé de la même manière qu'un réacteur à lit fixe conventionnel ; la seule dissimilitude concernera les conditions aux limites des équations de continuité des espèces à la paroi du tube (membrane).

Même si la connaissance des lignes de courant s'établissant entre les particules d'un lit fixe est atteignable au prix d'un effort de calcul important [125] [126], la résolution de l'équation de continuité de chacune des espèces va s'avérer délicate. En effet, les intersections de chacune des lignes induisent des effets de mélanges locaux dont la formulation conduirait à une écriture de l'équation de continuité difficilement intégrable [127]. D'autre part, leur interaction avec les flux de quantité de matière interfaciaux rendrait le problème quasi-insoluble pour une géométrie représentative d'un réacteur d'essais. A ce titre, tout l'art du génie de la réaction va être de proposer des modèles permettant de corrélérer des variations locales de propriétés (e.g. composition, vitesse) aux indicateurs globaux mesurables généralement aux bornes du réacteur (e.g. taux de conversion, débit totaux).

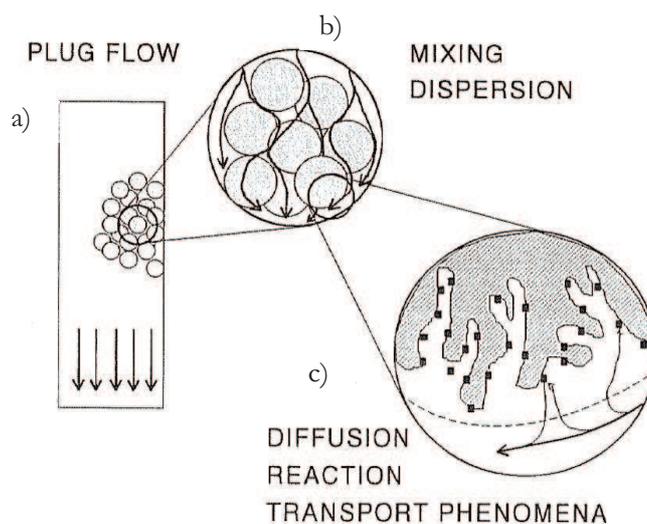


Figure 45 – Les aspects de la modélisation des réacteurs à lit fixe [128] : de l'écoulement dans le réacteur (a- échelle macroscopique) aux réactions à la surface des sites actifs (c-échelle microscopique) en passant par les interactions fluide-particules (b-échelle mésoscopique)

Pour se faire, les réacteurs sont généralement considérés sous 3 échelles, représentées schématiquement sur la Figure 45, pour lesquelles différents phénomènes physiques sont considérés [129] :

- L'échelle du réacteur (macroscopique) s'intéresse au transport de quantité de matière (de chaleur) et de mouvement dans la phase fluide ; alors que le régime d'écoulement est souvent idéalisé (écoulement piston), la résolution du champ de vitesse moyenné fait apparaître des comportements radiaux fortement non idéaux notamment dus à la présence de profils de porosité. En effet, l'empilement de particules dans une capacité cylindrique va induire une distribution radiale de porosité et donc de vitesse qu'il va être important de prendre en compte dans cette étude. Levenspiel [130] rapporte que la vitesse en paroi du réacteur peut être doublée par rapport au milieu du lit fixe ; cet effet peut ainsi avoir une incidence sur le phénomène de perméation. D'autre part,

la présence de particules de solide va induire des phénomènes de mélanges locaux qui vont impacter les champs de concentration des espèces.

La modélisation de ces mécanismes passe par l'écriture de bilans sur un volume de contrôle représentatif du lit fixe. La conservation de la quantité de matière est assurée par l'équation de continuité écrite pour chacune des espèces. La méthode la plus rigoureuse, adoptée ici, consiste à écrire une équation par phase permettant ainsi de faire apparaître des flux de matière interfaciaux. Les modèles sont alors dits hétérogènes et les résistances aux transferts associées à chacune des phases peuvent clairement être distinguées. Cependant, certains auteurs se contentent d'associer toutes les résistances dans un seul paramètre d'efficacité et de n'écrire qu'une seule équation de conservation pour une phase pseudo-homogène;

- L'échelle mésoscopique (particule) s'attache à la description des phénomènes interfaciaux. Existe-t-il une résistance au transfert de matière entre la phase fluide et l'entrée des pores du catalyseur ? Comme il a été mentionné précédemment, la détermination des lignes de courant réelles au sein du lit fixe ne sera pas effectuée dans cette étude. Ceci est principalement motivé par le fait que les particules constituant le lit fixe sont non sphériques et de distribution granulométrique multimodale. Tenter de représenter un lit fixe idéalisé conduirait donc à une erreur plus importante que de l'assimiler à un milieu poreux.

Ainsi, le profil de vitesse en paroi des particules n'étant pas connu, la limitation au transfert de matière extra-granulaire sera représentée par le modèle du film [127].

Enfin, la dernière résistance au transfert de matière pouvant s'établir à l'échelle des particules concerne le transport des réactifs de l'entrée des pores jusqu'à la surface des sites actifs et celui des produits dans le sens opposé. Cette opposition de flux associée aux éventuelles interactions fluide-paroi des pores (diffusion de Knudsen) peut induire une limitation prise en compte soit, lorsque le système réactionnel est simple et les cinétiques de réactions connues, par le facteur d'efficacité issu du calcul du module de Thiele (si la vitesse spécifique de la réaction est identifiée) ou du critère de Prater-Weisz (si c'est la vitesse apparente qui est connue) [131], soit par résolution des profils de concentrations dans les pores de la particule ;

- L'échelle du site actif (microscopique) s'intéresse à la cinétique de la catalyse hétérogène en modélisant les mécanismes réactionnels et en paramétrant les lois de vitesses des réactions. Comme l'illustre schématiquement la Figure 46, il s'agit là de déterminer finement les interactions entre les espèces réactives et le site actif métallique. En identifiant laquelle des étapes d'absorption, de dissociation, de réaction de surface, de recombinaison et de désorption est limitante, il est alors possible d'identifier des mécanismes tels que ceux d'Eley-Rideal ou encore de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson et d'en déduire les lois de vitesses correspondantes [128].

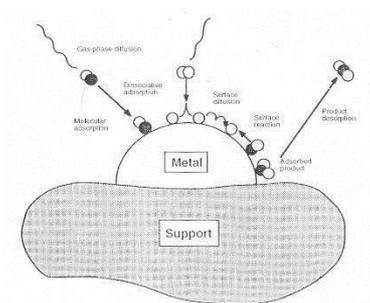


Figure 46 : Les étapes de la catalyse hétérogène [132]

Néanmoins, comme il a été mentionné au paragraphe I. A. 2. a), pour le mélange réactionnel étudié ici, de telles études ont été menées pour des températures modérées (i.e. inférieures à 100 °C). Au-delà de ce seuil, les auteurs s'accordent à dire que les vitesses de réactions sont alors suffisamment rapides pour considérer que les réactions réversibles d'échange isotopique aient atteint leur état d'équilibre thermodynamique. A ce titre, les lois de vitesses utilisées dans cette étude seront de type loi d'action de masse dont la formulation, plus simple, représente fidèlement la distribution des réactifs et des produits et minimise le nombre de paramètres employés.

De tout ce qui précède il apparaît qu'il existe plusieurs approches permettant de modéliser un réacteur. Fort heureusement, quelques indicateurs permettent d'avancer la nécessité de considérer ou non un phénomène pour la modélisation du cas présent à savoir le lit fixe du RCM. Tout d'abord, concernant l'hydrodynamique, il faut rappeler que la membrane contenant le lit fixe, de par ses propriétés perméables, va induire des flux radiaux de dihydrogène en paroi conduisant à une déplétion ou réplétion locale de cette espèce (selon que le flux soit entrant ou sortant). Dans leur étude, Itoh et ses collaborateurs [133] insistent sur l'impact de ce phénomène local sur le flux transmembranaire prédit. En effet, la Figure 47 représente les profils radiaux qualitatifs qui sont obtenus par un modèle piston pur et un modèle prenant en compte des gradients radiaux d'espèce perméante dans le cas d'un réacteur dont la charge catalytique est dispersée dans la calandre. Il apparaît que considérer un modèle idéal conduit à une mauvaise estimation de la pression partielle en espèce perméante en proche paroi de la membrane. Or, il est rappelé que dans la loi de Richardson donnant l'expression du flux transmembranaire, la différence de potentiel induisant ce dernier est la différence des racines carrées des pressions partielles de dihydrogène. Il apparaît donc primordial de considérer les dispersions radiales pour la modélisation du RCM.

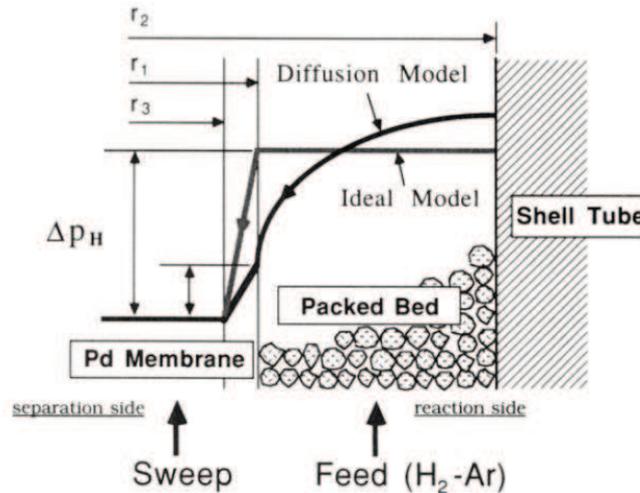


Figure 47 – Comparaison qualitative des profils radiaux de pression partielle en hydrogène dans un réacteur catalytique à membrane dense en palladium [133]

Ensuite, concernant la problématique de l'effet dispersif du lit fixe, il faut bien comprendre que l'épaississement du front de réaction qu'il induit va avoir tendance à lisser les gradients axiaux de concentration. De ce fait, le taux de conversion d'une espèce décroît à mesure que cet effet dispersif augmente. En effet, à mesure que le gradient axial de concentration d'une espèce diminue, la vitesse de réaction dans laquelle elle est impliquée décroît. Autrement dit, plus l'effet dispersif du lit est important, plus le volume de lit nécessaire à un même taux de conversion est important. Partant de cette analyse, Young et Finlayson proposent un critère représentant le rapport entre les densités de flux de consommation d'un réactif et de flux de transport par advection de cette même espèce [134]. En comparant ce rapport au nombre de Péclet (évaluant le rapport entre les contributions advectives et diffusives de l'écoulement), ils en déduisent l'intérêt de la prise en compte de ce phénomène dispersif. Comme il est schématiquement représenté par la relation (III-3), lorsque la dynamique du système est pilotée par la cinétique de conversion des espèces, les effets dispersifs deviennent négligeables. Le critère de Young et Finlayson alors donc bien inférieur au nombre de Péclet.

$$\frac{\text{conversion}}{\text{advection}} \ll \frac{\text{advection}}{\text{dispersion}} \quad \text{soit} \quad \frac{\rho_p r_{app}(\max(C_i)) d_p}{u \max(C_i)} \ll Pe_{ma} \quad (III-3)$$

Ce critère est évalué au point de concentration maximale en réactif (i.e. de vitesse de réaction maximale également) ; pour un profil axial de concentration monotone décroissant dans le lit fixe (tel que celui du D₂O dans cette étude), il est calculé en entrée du réacteur. Néanmoins, les réactions étudiées ici sont considérées comme instantanées signifiant donc que le terme de gauche de l'inégalité tendra théoriquement vers l'infini et est, dans tous les cas, bien supérieur aux valeurs moyennes du nombre de Péclet qui sont

classiquement, comme l'illustre la Figure 48, de l'ordre de l'unité. La dispersion axiale est donc à considérer dans cette étude.

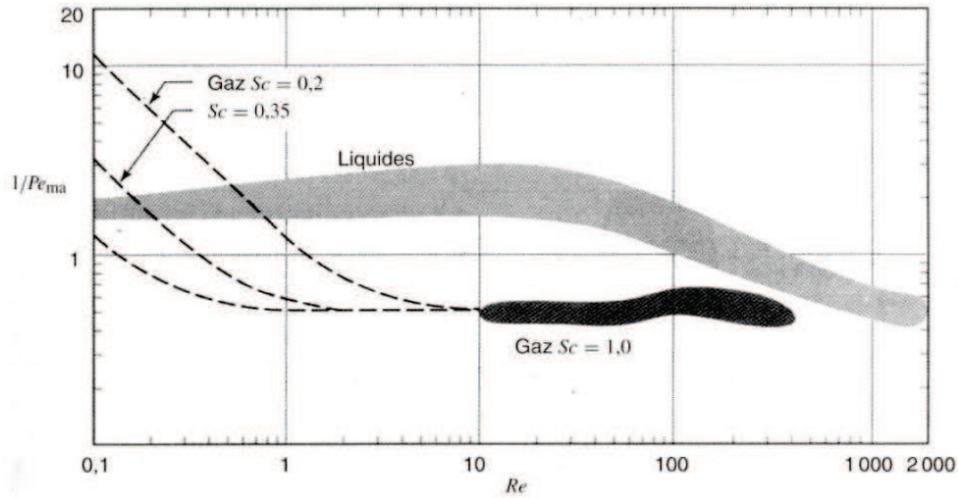


Figure 48 – Variation de l'inverse du nombre de Péclet écrit pour la dispersion effective en fonction du nombre de Reynolds particulaire attendu dans un lit fixe de particules [135]

Carberry et Wendel [136] ont cependant observé que cet effet devient négligeable lorsque le rapport entre la longueur du lit fixe et le diamètre des particules dépasse 50 (pour des gammes de vitesses superficielles communément usités dans des réacteurs industriels).

Les aspects hydrodynamiques ont à présent été traités. Néanmoins, avant de s'intéresser à la formulation du modèle, il reste à considérer l'intérêt de la prise en compte de la résistance au transfert de matière dans la phase gazeuse enveloppant les particules de catalyseur. Pour ce faire, Mears a proposé un critère comparant la densité de flux de réaction à l'entrée d'un pore de la particule à la densité de flux de matière transporté au travers d'un film de gaz stationnaire en proche paroi de cette même particule. Autrement dit, il compare le temps caractéristique de disparition d'un réactif i au temps caractéristique nécessaire à son transport du milieu réactionnel vers la surface de la particule de catalyseur [137] :

$$\frac{\text{conversion}}{\text{transfert}} < 0,3 \quad \text{soit} \quad \frac{r_{app,j} \rho_p d_p n_{i,j}}{k_{g,i} C^*} < 0,3 \quad (III-4)$$

Comme il apparaît ci-dessus, selon Mears, si le temps caractéristique de conversion est supérieur de plus de 30% à celui de transport, il devient nécessaire de considérer cette résistance de transfert en phase gazeuse. Selon le même raisonnement que précédemment, au vue des vitesses de réactions élevées considérées dans cette étude, il est nécessaire de tenir compte de la résistance au transfert apportée par ce film de fluide.

L'analyse phénoménologique du domaine Ω_{tube} étant à présent effectuée, les paragraphes suivants vont s'intéresser à la formulation du modèle décrivant les transports de quantités de matière et de mouvement identifiés précédemment.

III. B. 2. Les équations constitutives du transport de quantité de matière

Les lois de conservation de la matière régissant la distribution d'une espèce chimique dans un écoulement réactif sont traduites par l'équation bilan générique :

Flux de matière entrant	+	Débit de production chimique	=	Flux de matière sortant	+	Accumulation
-------------------------	---	------------------------------	---	-------------------------	---	--------------

En appliquant ce bilan à une espèce i de concentration en phase gazeuse C_i^{tube} et à la surface du grain de catalyseur C_i^* , traversant un volume de contrôle du réacteur $dV = r dR d\theta dz$, il vient (sous l'hypothèse de symétrie cylindrique) le système d'équations différentielles partielles [131] :

$$\begin{aligned} \text{Pour la phase gazeuse :} \quad & \varepsilon \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial t} + u_r \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial r} + u_z \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial z} \\ & = \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathcal{D}_{ax,i} \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \varepsilon \mathcal{D}_{rad,i} \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial r} \right) \\ & \quad - k_{g,i} a_v (C_i^{tube} - C_i^*) \end{aligned} \quad (III-5)$$

$$\text{Pour la phase solide :} \quad \frac{\partial C_i^*}{\partial t} - k_{g,i} a_v (C_i^{tube} - C_i^*) = (1 - \varepsilon) \rho_p R_i \quad (III-6)$$

A gauche de l'égalité (III-5) se situent les termes associés à l'évolution de la concentration en espèce i au cours du temps de même que le transport de la quantité de matière par advection. Ils sont rapportés à la vitesse superficielle de l'écoulement moyen. Le terme associé au transport advectif radial est généralement négligé dans la modélisation des réacteurs à lit fixe conventionnel du fait du caractère unidirectionnel de l'écoulement principal. Sa prise en compte se justifie cependant dans le cas des RCM de par les variations de vitesse radiale en proche paroi de la membrane associées au phénomène de perméation.

Les deux premiers termes à droite de l'égalité (III-5) représentent quant à eux les transports axiaux et radiaux associés à la dispersion de l'espèce i au sein du volume de contrôle. Ils sont exprimés sous la forme d'une première loi de Fick. Enfin, le dernier terme correspond à la quantité de matière transportée vers la surface du catalyseur. Cette même quantité se retrouve dans la relation (III-6) exprimant l'équilibre entre la quantité de matière transportée au sein du film gazeux environnant la particule de catalyseur et la conversion nette de l'espèce i à la surface de la particule. Ce terme de conversion, rapporté à la masse de catalyseur, est corrélé aux vitesses réactions spécifiques r_s au sein desquelles l'espèce i est impliquée par la relation :

$$R_i = \sum_{j=1}^{nb_réactions} \nu_{i,j} \Gamma_{s,j} \quad (III-7)$$

Comme il a été mentionné au paragraphe I. A. 2. a), les réactions d'échange isotopique considérées dans cette étude étant réversibles et équilibrées, une formulation d'approche à l'équilibre a été retenue pour l'expression des vitesses spécifiques :

$$r_{s,j} = k_j \left(\prod_{i=1}^{nb_réactifs} C_i^{tube} |\nu_{i,j}| - \frac{1}{K_j} \prod_{k=1}^{nb_produits} C_k^{tube} |\nu_{k,j}| \right) \quad (III-8)$$

Les conditions aux limites nécessaires à la résolution de cette équation différentielle partielle (III-5) dans le domaine de calcul illustré en Figure 44 ont été proposées par Danckwerts [138] pour une configuration dite « fermé-fermé » ; le domaine de résolution est alors réduit aux bornes du lit fixe. Pour le domaine de calcul proposé en Figure 44 (contenant 6 frontières), il vient :

- à l'instant initial, la concentration des espèces dans le domaine est uniforme et égale à $C_i^{tube}(0)$.

$$\begin{aligned} t = 0 \\ \forall r, \forall z \end{aligned} \quad C_i^{tube} = C_i^{tube}(0) \quad (III-9)$$

le diamètre hydraulique du tube étant identique à celui du lit fixe en entrée du réacteur, cette frontière est donc considérée « ouverte » à la diffusion. Une condition de type Dirichlet impose donc une concentration uniforme sur toute la section du lit fixe égale à $C_{i,entrée}^{tube}$.

$$\begin{aligned} \forall r \in [d_{sout}/2 ; d_{memb}/2] \\ z = 0 \end{aligned} \quad C_i^{tube} = C_{i,entrée}^{tube} \quad (III-10)$$

- à la sortie du tube, le profil de concentration est considéré établi et, le diamètre de la tubulure de

soutirage étant plus faible que celui du réacteur, cette frontière est donc considérée « fermée » à la diffusion (plus de dispersion).

$$\forall r \in [0 ; d_{sout}/2] \quad \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial z} = 0 \quad (III-11)$$

- le long de la paroi en acier inoxydable du tube de soutirage les espèces constituant le mélange réactionnel ne peuvent perméer ; le flux de matière à la paroi est donc nul.

$$\forall z \in [0 ; L_{sout}] \quad u_r C_i^{tube} - \varepsilon \mathcal{D}_{rad,i} \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial r} = 0 \quad (III-12)$$

- de même, le bouchon en acier inoxydable obturant l'extrémité de la membrane est considéré parfaitement étanche.

$$\forall r \in [0 ; d_{memb}/2] \quad u_z C_i^{tube} - \varepsilon \mathcal{D}_{ax,i} \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial z} = 0 \quad (III-13)$$

- le long de l'axe de révolution du tube, les gradients radiaux de concentration sont nuls (axi-symétrie).

$$\forall z \in [L_{sout} ; L_{memb}] \quad \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial r} = 0 \quad (III-14)$$

- la membrane n'est perméable qu'aux isotopes de l'hydrogène. Cette frontière représente la seule et unique zone d'échange entre les deux domaines Ω_{tube} et $\Omega_{calandre}$. Comme présenté au paragraphe I. B. 2, le flux de perméation transmembranaire des espèces moléculaires Q_2 s'exprime par la loi de Richardson suivante :

$$\forall z \in [0 ; L_{memb}] \quad u_r C_i^{tube} - \varepsilon \mathcal{D}_{rad,i} \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial r} = J_i^{perm} \quad (III-15)$$

Avec J_i^{perm}

la densité de flux de perméation transmembranaire du dihydrogène. Par définition, $J_i^{perm} = 0$ pour toutes les espèces non perméantes. Pour les autres, elle s'exprime, en assimilant la membrane à une paroi plane d'épaisseur δ) par la loi de Richardson suivante :

$$J_i^{perm} = \frac{\phi_i}{2\delta} \left(\sqrt{P_i^{tube}} - \sqrt{P_i^{cal}} \right) \quad (III-16)$$

Pour les isotopologues hétéronucléaires (e.g. HD, HT ou DT), la densité de flux transmembranaire ne peut être exprimée de la même manière. En effet, comme il est mentionné au paragraphe I. B. 1, ce ne sont pas les espèces moléculaires qui diffusent à l'état dissout au sein de la membrane mais bien les espèces atomiques. Or, leurs coefficients de diffusion n'étant pas égaux, ces isotopologues vont subir des modifications de composition lors des étapes de chimisorption dissociative et de recombinaison.



Or, en considérant qu'au cours de ces étapes, l'équilibre thermodynamique local est respecté entre tous les isotopologues (traduit pour les espèces H_2 , D_2 et HD par la relation (III-17)), Kizu et ses collaborateurs proposent une corrélation pour la perméation de l'HD [91] [139] :

$$J_{HD}^{perm} = \sqrt{4 J_{H_2}^{perm} J_{D_2}^{perm}} \quad (III-18)$$

Ce facteur multiplicatif de valeur 4 correspond en réalité à une approximation de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'échange isotopique (III-17).

Le modèle de transport de quantité de matière dans le lit fixe du RCM étant à présent formulé, le prochain paragraphe va s'intéresser au développement d'un modèle représentatif du transport de quantité de mouvement dans ce même domaine.

III. B. 3. Les équations constitutives du transport de quantité de mouvement

La recherche des profils de vitesse au sein des lits fixes de particules est un problème de longue date. En 1953 déjà, Schwartz et Smith [140] avaient remarqué, grâce à la mesure du profil de vitesse radial dans différents lits fixes de particules par un anémomètre à fil chaud, d'une part que la vitesse n'était pas constante sur la section du lit et d'autre part qu'un maximum apparaissait à environ un diamètre de particule de la paroi. 26 années plus tard, Fahien et Stankovic compulsaient ces données pour proposer une relation générique corrélant la vitesse réduite en fonction de la position radiale réduite pour différents rapports de diamètre de particule sur diamètre de lit [141]. Cet « effet canal » avait d'ores et déjà été imputé à une variation radiale de porosité du lit de particules ce qui fût conforté par de nombreux autres travaux [142] [143] [144].

Dans le cas du tube du RCM, ce phénomène va également se produire mais auquel va s'ajouter une non-uniformité axiale du profil de vitesse. En effet, même si les réactions induites ne conduisent pas une variation du nombre de moles du mélange réactionnel, la perméation transmembranaire va, tout au long du lit fixe, provoquer une variation du débit de gaz circulant dans le tube. La section de ce dernier étant constante, il va inévitablement s'en suivre une variation de la vitesse axiale.

La structure géométrique d'un milieu poreux non uniforme rendant difficile la détermination des champs de vitesse locaux, il est commun d'utiliser la loi de Darcy pour le décrire. Alors que celle-ci corrèle de manière satisfaisante gradient de pression et vitesse dans un milieu poreux infini (i.e. non confiné) pour de faibles débits, elle conduit à des déviations non négligeables dès lors que les effets inertiels (et donc la porosité) ou que le rapport d_p/d_{memb} (effets de paroi) augmentent. Pour pallier ce problème, il devient alors nécessaire d'adopter une formulation tenant compte de ces deux contributions. Ceci se fait au moyen des équations de Navier-Stokes moyennées sur un volume dV de porosité moyenne ε . Alors que la conservation de la pression totale du système sera assurée par l'équation de continuité (III-19) et la conservation de la vitesse interstitielle moyenne u s'écrira [145] :

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g^{tube}}{\partial t} + \frac{\rho_g^{tube}}{\varepsilon} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{\partial}{\partial z} (u_z) \right] = 0 \quad (III-19)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial u_r}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^2} \left[u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \right] = - \frac{1}{\rho_g^{tube}} \frac{\partial P^{tube}}{\partial r} + \frac{\eta^{tube}}{\varepsilon} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} u_r \right) + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} - \frac{u_r}{r^2} \right] - f u_r \\ \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial u_z}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^2} \left[u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right] = - \frac{1}{\rho_g^{tube}} \frac{\partial P^{tube}}{\partial z} + \frac{\eta^{tube}}{\varepsilon} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} u_z \right) + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right] - f u_z \end{cases} \quad (III-20)$$

Alors que l'équation (III-19) traduit la conservation de la quantité de matière totale, le système d'équations (III-20) permet la détermination des profils axiaux et radiaux des vitesses respectivement dans les axes $/Or$ et $/Oz$. Les termes à gauche des égalités correspondent aux contributions inertielles (advection) alors que le premier terme à gauche de l'égalité représente le gradient de pression, potentiel d'échange du transport de quantité de mouvement. S'en suit deux termes de dissipation d'énergie :

- le premier associé aux contraintes visqueuses du mélange gazeux (écrit pour un fluide newtonien). Il quantifie la perte d'énergie associé aux contraintes entre les molécules et la paroi ;
- le second associé aux frictions entre le mélange gazeux et les particules du lit fixe. La constitution du facteur de friction est discutée au paragraphe V – C.

Les conditions aux limites classiques permettant la résolution du système d'équations de Navier-Stokes incompressibles dans le domaine de calcul illustré en Figure 44 sont :

- à l'instant initial, le fluide est au repos

$$\begin{aligned} t = 0 \\ \forall r, \forall z \end{aligned} \quad u_r = u_z = 0 \quad (III-21)$$

- à l'entrée du tube est imposé un profil de vitesse plat de vitesse longitudinale $u_{z,entrée}$

$$\begin{aligned} \forall r \in [d_{sout}/2 ; d_{memb}/2] \\ z = 0 \end{aligned} \quad \begin{aligned} \frac{\partial u_r}{\partial r} = 0 \\ u_z = u_{z,entrée} \end{aligned} \quad (III-22)$$

- en sortie du tube, le profil de pression est considéré comme établi et une pression égale à la pression du rétentat est imposée

$$\begin{aligned} \forall r \in [0 ; d_{sout}/2] \\ z = L_{sout} \end{aligned} \quad p^{tube} = p^{ret} \quad (III-23)$$

- aux parois, la condition d'adhérence impose une vitesse axiale nulle. Cependant, à la différence du tube de soutirage, la membrane va, de par le flux de perméation qui la traverse, induire une vitesse radiale

$$\begin{aligned} r = d_{sout}/2 \\ \forall z \in [0 ; L_{sout}] \end{aligned} \quad \begin{aligned} \frac{\partial u_r}{\partial r} = 0 \\ u_z = 0 \end{aligned} \quad (III-24)$$

$$\begin{aligned} \forall r \in [0 ; d_{memb}/2] \\ z = L_{memb} \end{aligned} \quad \begin{aligned} u_r = \sum_i \frac{J_i^{perm}}{\rho_i} M_i \\ u_z = 0 \end{aligned} \quad \forall_i \in Q_2 \quad (III-25)$$

- à l'axe du tube, la condition de symétrie impose un profil de vitesse nul

$$\begin{aligned} r = 0 \\ \forall z \in [L_{sout} ; L_{memb}] \end{aligned} \quad \begin{aligned} u_r = 0 \\ \frac{\partial u_z}{\partial r} = 0 \end{aligned} \quad (III-26)$$

Afin de tenir compte de l'évolution de la masse volumique tout au long du réacteur suite aux variations de composition du mélange réactionnel, son calcul sera effectué en tout point de l'espace de calcul par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\rho_g^{tube} = \frac{P M_g^{tube}}{RT} \quad (III-27)$$

Avec M_g^{tube} la masse molaire du mélange réactionnel ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$M_g^{tube} = \sum_{i=1}^{N_{Ctube}} y_i^{tube} M_i \quad (III-28)$$

Les équations constitutives du modèle décrivant à la fois l'aéraulique et le transport de quantité de matière au sein du lit fixe, il est temps de réitérer la démarche pour le domaine $\Omega_{calandre}$.

III.C. Modélisation du domaine $\Omega_{calandre}$

La prise en compte des phénomènes physiques s'établissant dans la calandre n'est pas systématique lors de la modélisation des RCM. En effet, lorsque la phase gazeuse présente dans la calandre ne contient qu'une seule espèce pure, ce qui est le cas pour les applications pétrochimiques (vaporéformage [146] ou oxydation partielle [147] d'hydrocarbures légers), la pression partielle (nécessaire à la détermination du flux transmembranaire) est directement déduite de la pression totale de l'enceinte aux pertes de charge près. Or, dès lors que la composition isotopique du dihydrogène varie, la composition locale à la surface de la membrane se doit d'être évaluée.

III. C. 1. Les équations constitutives du transport de quantité de matière

Le transport des espèces dans la calandre est régi par deux mécanismes :

- l'advection par l'écoulement moyen ; il s'agit alors d'une contribution inertielle ;
- la diffusion intermoléculaire.

Vu l'impact de la composition isotopique sur le coefficient de diffusion du dihydrogène, la contribution diffusionnelle sera modélisée par une loi de Fick conduisant ainsi à l'expression de la conservation de la quantité de matière de l'espèce i par l'équation de convection-diffusion suivante :

$$\frac{\partial C_i^{cal}}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial r} + v_z \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mathfrak{D}_i^m \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathfrak{D}_i^m \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial z} \right) \quad (III-29)$$

Contrairement à la relation (III-5), le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange multiconstituants \mathfrak{D}_i^m s'avère être isotrope.

Les conditions aux limites permettant la résolution de ce jeu de NC^{cal} équations différentielles partielles dans le domaine de calcul illustré en Figure 44 sont [127] :

- à l'instant initial, la concentration des espèces dans la calandre est uniforme et égale à $C_i^{cal}(0)$.

$$\begin{aligned} \forall r \in [d_{memb}/2 ; d_{cal}/2] \\ z = L_{memb} \end{aligned} \quad C_i^{cal} = C_i^{cal}(0) \quad (III-30)$$

- à l'entrée de la calandre, la concentration en chaque constituant est identique sur toute la section du réacteur et égale à $C_{i,entrée}^{calandre}$.

$$\begin{aligned} \forall r \in [d_{memb}/2 ; d_{cal}/2] \\ z = L_{memb} \end{aligned} \quad C_i^{cal} = C_{i,entrée}^{cal} \quad (III-31)$$

- à la sortie de la calandre, le profil de concentration est considéré établi (plus de variation axiale).

$$\begin{aligned} \forall r \in [d_{memb}/2 ; d_{cal}/2] \\ z = 0 \end{aligned} \quad \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial z} = 0 \quad (III-32)$$

- le long de la paroi en acier inoxydable du tube de soutirage les espèces constituant le mélange réactionnel ne peuvent perméer ; un flux de matière est donc nul.

$$\begin{aligned} r = d_{cal}/2 \\ \forall z \in [0 ; L_{memb}] \end{aligned} \quad v_r C_i^{cal} - \mathfrak{D}_i^m \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial r} = 0 \quad (III-33)$$

- suivant un raisonnement analogue à celui présenté en III. B. 2, le flux transmembranaire suit une loi de Richardson pour les espèces perméantes. Le cas échéant, le flux est nul.

$$\begin{aligned} r = d_{memb}/2 \\ \forall z \in [0 ; L_{memb}] \end{aligned} \quad \begin{aligned} v_r C_i^{cal} - \mathfrak{D}_i^m \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial r} = -J_i^{perm} \quad \forall i \in Q_2 \\ v_r C_i^{cal} - \mathfrak{D}_i^m \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial r} = 0 \quad \forall i \notin Q_2 \end{aligned} \quad (III-34)$$

Les équations constitutives du transport des espèces au sein de la calandre étant spécifiées, il reste à modéliser le transport de quantité de mouvement.

III. C. 2. Les équations constitutives du transport de quantité de mouvement

Alors que la détermination de la pression dans la calandre sera assurée par la résolution du bilan matière global, le champ de vitesses sera modélisé par les équations de Navier-Stokes. Les conditions de dimensionnement présentées au paragraphe II. A. 1 stipulent une température et un débit de balayage maximums respectivement de 400 °C et 300 NmL.min⁻¹. Le gradient de pression partielle de dihydrogène étant systématiquement plus important que celui des espèces deutérées et positif dans le sens calandre → tube, la vitesse maximale sera obtenue en entrée de calandre pour la plus faible pression atteignable au perméat (i.e. 50 mbar). Ainsi, le nombre de Reynolds maximal sera de :

$$\max(Re) = \frac{d_h \max \left(\dot{V}_{H_2, \text{balayage}} \frac{P^0}{\min(P^{\text{perm}})} \frac{\max(T)}{T^0} \right) \rho_{H_2}(\max(T))}{\mathcal{A}^{\text{cal}} \mu_{H_2}(\max(T))} = 1,13 \quad (\text{III-35})$$

$$\text{Avec } d_h = \frac{4\mathcal{A}^{\text{cal}}}{\mathcal{P}^{\text{cal}}} = \frac{d_{\text{cal}}^2 - d_{\text{memb}}^2}{d_{\text{cal}} + d_{\text{memb}}} = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{m} \quad (\text{III-36})$$

Il est intéressant de noter que la masse volumique étant donnée par la loi des gaz parfaits $\rho = PM/(\mathcal{R}T)$, le nombre de Reynolds est indépendant de la pression totale dans la calandre.

Vu le nombre de Reynolds maximal pouvant être atteint dans la calandre, le régime d'écoulement restera laminaire. Il n'est donc pas nécessaire de moyenner les équations de Navier-Stokes et les champs de pression et de vitesse dans la calandre seront donc modélisés par le jeu d'équations différentielles suivant :

$$\frac{\partial \rho_g^{\text{cal}}}{\partial t} + \rho_g^{\text{cal}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (v_z) \right] = 0 \quad (\text{III-37})$$

$$\begin{cases} \frac{\partial v_r}{\partial t} + \left[v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right] = -\frac{1}{\rho_g^{\text{cal}}} \frac{\partial P^{\text{cal}}}{\partial r} + \eta^{\text{cal}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} - \frac{v_r}{r^2} \right] \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + \left[v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] = -\frac{1}{\rho_g^{\text{cal}}} \frac{\partial P^{\text{cal}}}{\partial z} + \eta^{\text{cal}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] \end{cases} \quad (\text{III-38})$$

L'équation (III-37) traduit la conservation de la quantité de matière (ou de la pression) totale alors que l'équation (III-38) calcule le champ de vitesse (respectivement dans selon les axes $\backslash 0r$ et $\backslash 0z$) pour un fluide newtonien non pesant. Le terme à gauche de l'égalité représente la contribution advective au transport alors que le deuxième terme à droite de l'égalité traduit la perte associée à la contrainte visqueuse du fluide.

Les conditions aux limites classiques permettant la résolution du système d'équations décrivant l'écoulement d'un fluide visqueux newtonien incompressible dans le domaine de calcul illustré en Figure 44 sont :

- à l'instant initial, le fluide est au repos

$$\begin{aligned} t = 0 \\ \forall r, \forall z \end{aligned} \quad v_r = v_z = 0 \quad (\text{III-39})$$

- à l'entrée de la calandre est imposé un profil de vitesse plat de vitesse longitudinale moyenne $v_{z, \text{balayage}}$

$$\begin{aligned} \forall r \in [d_{\text{memb}}/2 ; d_{\text{cal}}/2] \\ z = L_{\text{memb}} \end{aligned} \quad \begin{aligned} \frac{\partial v_r}{\partial r} = 0 \\ v_z = -v_{z, \text{balayage}} \end{aligned} \quad (\text{III-40})$$

- en sortie de la calandre, le profil de pression est considéré comme établi et une pression égale à la pression du perméat est imposée

$$\forall r \in [d_{\text{memb}}/2 ; d_{\text{cal}}/2] \quad p^{\text{cal}} = p^{\text{perm}} \quad (\text{III-41})$$

$$z = 0$$

- aux parois, la condition d'adhérence impose une vitesse axiale nulle. Cependant, à la différence de la paroi de la calandre, la membrane va, de par le flux de perméation qui la traverse, induire une vitesse radiale

$$\begin{aligned} r = d_{cal}/2 & & \frac{\partial v_r}{\partial r} = 0 \\ \forall z \in [0; L_{memb}] & & v_z = 0 \end{aligned} \quad (III-42)$$

$$\begin{aligned} r = d_{memb}/2 & & v_r = - \sum_i \frac{J_i^{perm}}{\rho_i} M_i & \forall_i \in Q_2 \\ \forall z \in [0; L_{memb}] & & v_z = 0 \end{aligned} \quad (III-43)$$

Afin de tenir compte de l'évolution de la masse volumique tout au long du réacteur suite aux variations de composition du mélange réactionnel, son calcul sera effectué en tout point de l'espace de calcul par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\rho_g = \frac{p^{cal} M_g^{cal}}{\mathcal{R}T} \quad (III-44)$$

Avec M_g^{tube} la masse molaire du mélange réactionnel ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$M_g^{cal} = \sum_{i=1}^{N_C^{cal}} y_i^{cal} M_i \quad (III-45)$$

Les équations constitutives du modèle ayant été présentées, le chapitre suivant va se focaliser sur la détermination des paramètres nécessaires à leur résolution.

III.D. Les paramètres du modèle

De la présentation des équations constitutives du modèle utilisé pour représenter les transports de quantités de matière et de mouvement au sein du RCM il apparaît que leur résolution dépend grandement de paramètres dont la détermination fait l'objet de ce paragraphe. Même si de nombreux ouvrages et publications dédiés à l'étude des réacteurs à lit fixe ont été édités, ces paramètres sont encore sujets à controverse et aucune formulation n'est universellement acceptée. Même si l'objectif de ce mémoire n'est pas d'en effectuer une revue, ce paragraphe se propose de discuter des grandes tendances et des concepts phénoménologiques sous-jacents à leur estimation.

III. D. 1. Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques

Les propriétés des corps purs et des mélanges n'étant pas systématiquement disponibles dans les plages de fonctionnement prospectées, il est commun de les déterminer au moyen de corrélations (semi-)empiriques établies à partir de mesures effectuées sur une étendue restreignant le domaine de validité desdites corrélations. Ces dernières sont usuellement fonction des propriétés intrinsèques des corps purs résumées, pour le système étudié, dans le tableau suivant :

Nom	Symbole	Unité	Constituant						
			H ₂	HD	HT	D ₂	DT	T ₂	N ₂
Masse molaire	M	10 ⁻³ kg.mol ⁻¹	2,015	3,021	4,023	4,028	5,03	6,032	28,013
Température critique	T _c	K	33,25	38,28	38,3	38,35	39,5	40,6	126,21
Pression critique	P _c	10 ⁵ Pa	12,63	16,07	16,19	16,22	17,07	17,86	33,9
Volume critique	v _c	10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹	79,9	60,3	60,3	62,8	58,5	57,1	90
Température normale d'ébullition	T _{eb}	K	20,39	22,14	22,92	23,67	24,38	25,04	77,40
Volume molaire liquide au point normal d'ébullition	v _b	10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹	28,4	23,8*	24,2*	24,8	23,7*	23,4*	
Enthalpie de formation gaz parfait (298,15K)	$\Delta h_f^0(298,15K)$	J.mol ⁻¹	0	322		0		0	0
Entropie standard vapeur (298,15K)	$s^0(298,15K)$	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	130,57	143,80		144,86			
Capacité calorifique à pression constante loi polynomiale (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C _{PA}	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	22,31	29,47		29,63			27,62
	C _{PB}	J.mol ⁻¹ .K ⁻²	4,36.10 ⁻²	-1,33.10 ⁻³		-4,72.10 ⁻³			4,19.10 ⁻³
	C _{PC}	J.mol ⁻¹ .K ⁻³	-9,95.10 ⁻⁵	1,31.10 ⁻⁶		1,16.10 ⁻⁵			
	C _{PD}	J.mol ⁻¹ .K ⁻⁴	9,76.10 ⁻⁸	1,28.10 ⁻⁹		-7,22.10 ⁻⁹			
	C _{PE}	J.mol ⁻¹ .K ⁻⁵	-3,39.10 ⁻¹¹			2,30.10 ⁻¹²			
Paramètres de Lennard-Jones	ϵ/k_b	K	33,3	28,7†	28,7†	35,2	29,6†	30,5†	91,5
	σ	Å	2,968	3,395‡	3,415‡	2,952	3,388‡	3,355‡	3,681

Tableau 18 – Propriétés des molécules apolaires [106] [148] [149] [150] [151] [152]

Nom	Symbole	Unité	Constituant					
			H ₂ O	HDO	D ₂ O	DTO	HTO	T ₂ O
Masse molaire	M	10 ⁻³ kg.mol ⁻¹	18,014	19,020	20,027	21,029	20,022	22,031
Température critique	T _c	K	647,1	645,5	643,8			641,7
Pression critique	P _c	10 ⁵ Pa	220,64	218,7	216,71			213,85
Volume critique	v _c	10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹	55,9	56,1	56,3			58,6
Température normale d'ébullition	T _{eb}	K	373,30	373,89	374,57		373,95	374,66
Volume molaire liquide au point normal d'ébullition	v _b	10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹	17,7	19,3	19,5			20,3
Moment dipolaire	dip	Debyes	1,85498	1,8517	1,85			
Facteur acentrique	ω		0,344		0,351			0,371
Enthalpie de formation gaz parfait (298,15K)	$\Delta h_f^0(298,15K)$	J.mol ⁻¹	-241 814	-245 370	-249 199			
Entropie standard vapeur (298,15K)	$s^0(298,15K)$	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	188,72	199,52	198,23			
Capacité calorifique à pression constante loi polynomiale (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C _{PA}	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	35,13	32,85	31,39			
	C _{PB}	J.mol ⁻¹ .K ⁻²	-1,90.10 ⁻²	3,90.10 ⁻³	5,28.10 ⁻³			
	C _{PC}	J.mol ⁻¹ .K ⁻³	6,01.10 ⁻⁵	2,59.10 ⁻⁵	1,67.10 ⁻⁵			
	C _{PD}	J.mol ⁻¹ .K ⁻⁴	-5,25.10 ⁻⁸	-1,18.10 ⁻⁸	-7,96.10 ⁻⁹			
	C _{PE}	J.mol ⁻¹ .K ⁻⁵	1,75.10 ⁻¹¹					

* Volume molaire liquide au point normal d'ébullition estimé par l'équation de Rackett (A5 – 22)

† Profondeur du puits de potentiel calculé par la formule de Wilke (A5 – 21)

‡ Diamètre de collision calculé par la formule de Wilke (A5 – 22)

Nom	Symbole	Unité	Constituant					
			H ₂ O	HDO	D ₂ O	DTO	HTO	T ₂ O
Paramètres de Lennard-Jones	ϵ/k_b	K	809,1	923,6 [§]	939,2 [§]			
	σ	Å	2,641	2,449**	2,440**			

Tableau 19 – Propriétés des molécules polaires [148] [150] [153] [154]

Les propriétés thermodynamiques sont toutes données dans les conditions de référence suivantes :

- $T_{ref} = 298,15 \text{ K}$;
- $P_{ref} = 1.10^5 \text{ Pa}$;
- État gaz parfait.

Les paramètres fournis pour le calcul de la capacité calorifique à pression constante, état gaz parfait, sont à utiliser avec la loi polynomiale suivante :

$$Cp = Cp_A + Cp_B T + Cp_C T^2 + Cp_D T^3 + Cp_E T^4 \quad (III-46)$$

Les coefficients rapportés dans les deux tableaux précédents rendent cette corrélation applicable sur la plage 400 K – 800 K pour l'ensemble des espèces citées.

III. D. 2. Constante d'équilibre thermodynamique

Les réactions réversibles bimoléculaires étudiées sont considérées à l'état d'équilibre thermodynamique. De ce fait, la détermination de leur vitesse se faisant par le biais d'une loi d'action des masses (eq.(III-8)), le calcul de la dépendance en température de leur constante d'équilibre est nécessaire.

En considérant une réaction réversible générique $\nu_a A + \nu_b B \rightleftharpoons \nu_c C + \nu_d D$, sa constante d'équilibre s'exprime :

$$K = \prod_{i=a}^d f_i^{\nu_i} = \prod_{i=a}^d P_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^0(T)}{RT}\right) \quad (III-47)$$

Pour un gaz parfait, $f_i = P_i$.

Par définition, l'enthalpie libre standard de la réaction à la température T s'écrit [155] :

$$\Delta_r g^0(T) = \Delta_r h^0(T) - T \Delta_r s^0(T) \quad (III-48)$$

L'enthalpie standard de la réaction à la température de référence T_{ref} peut être calculée à partir de l'enthalpie standard de formation des espèces impliquées par le biais de la loi de Hess :

$$\Delta_r h^0(T_{ref}) = \sum_i \nu_i \Delta_r h_{f,i}^0(T_{ref}) \quad (III-49)$$

Et l'enthalpie standard de réaction à la température T peut être calculée à partir de l'enthalpie standard à la température T_{ref} par la loi de Kirchoff :

$$\Delta_r h^0(T) = \Delta_r h^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \sum_i \nu_i Cp_i(T) dT \quad (III-50)$$

De la même manière, la loi de variation de l'entropie donne :

[§] Profondeur du puits de potentiel calculé par la méthode de Brokaw (A5 – 25)

** Diamètre de collision calculé par la méthode de Brokaw (A5 – 24)

$$\Delta_r s^0(T) = \Delta_r s^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \sum_i \frac{v_i C p_i}{T} dT \quad (III-51)$$

Avec

$$\Delta_r s^0(T_{ref}) = \sum_i v_i s_i^0(T_{ref}) \quad (III-52)$$

III. D. 3. Propriétés de transport

La résolution des équations constitutives des transports de quantités de matière et de mouvements dans la RCM nécessite la détermination de 6 propriétés de transport que sont :

- la viscosité du mélange gazeux ;
- le coefficient de diffusion d'une espèce dans le mélange ;
- les coefficients de dispersion d'une espèce dans le lit fixe ;
- le coefficient de transfert de matière d'une espèce dans le film avoisinant les particules de catalyseur ;
- la variation radiale de la porosité du lit fixe ;
- la perte de charge associée à la traversée du lit fixe.

Afin de ne pas alourdir le corps de texte, le choix des corrélations permettant la détermination de ces propriétés est amplement discuté en Annexe 5. La section suivante se propose cependant d'effectuer la synthèse des équations, modèles et corrélations retenus et qui seront utilisés pour la simulation du fonctionnement du RCM ainsi que des variables, paramètres et données qui y interviennent.

III.E. Synthèse

Afin de donner une vision plus synthétique de ce modèle au lecteur, ce paragraphe se propose de le résumer dans des tableaux:

- les équations indépendantes interprétant les lois de conservation et leurs variables inconnues [X] : Tableau 20 ;
- les paramètres {Gu, #1} mis en jeu ainsi que les corrélations permettant leur estimation : Tableau 21 ;
- les données {X} imposées pour saturer les degrés de liberté du système : Tableau 22. Les valeurs renseignées ici correspondent à celles utilisées pour simuler le fonctionnement du pilote RCM-D1.

Variable dominante	Équation constitutive indépendante	Nombre	Variables, Paramètres et Données associées
<i>Équations de continuité</i>			
Pression dans le domaine Ω_{tube} p^{tube}	$\frac{\partial \rho_g^{tube}}{\partial t} + \frac{\rho_g^{tube}}{\varepsilon} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{\partial}{\partial z} (u_z) \right] = 0$	1	$[u_r, u_z]$ $\{\varepsilon, \rho_g^{tube}\}$
Pression dans le domaine $\Omega_{calandre}$ p^{cal}	$\frac{\partial \rho_g^{cal}}{\partial t} + \rho_g^{cal} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (v_z) \right] = 0$	1	$[v_r, v_z]$ $\{\rho_g^{cal}\}$
<i>Transport de quantité de mouvements</i>			
Vitesse dans le domaine Ω_{tube} $\vec{u}(u_r, u_z)$	$\begin{cases} \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial u_r}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^2} \left[u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \right] = - \frac{1}{\rho_g^{tube}} \frac{\partial p^{tube}}{\partial r} + \frac{\eta^{tube}}{\varepsilon} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} u_r \right) + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} - \frac{u_r}{r^2} \right] - f u_r \\ \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial u_z}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^2} \left[u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right] = - \frac{1}{\rho_g^{tube}} \frac{\partial p^{tube}}{\partial z} + \frac{\eta^{tube}}{\varepsilon} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} u_z \right) + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right] - f u_z \end{cases}$	2	$[u_r, u_z, p^{tube}]$ $\{\varepsilon, \rho_g^{tube}, \mu^{tube}, f\}$
Vitesse dans le domaine $\Omega_{calandre}$ $\vec{v}(v_r, v_z)$	$\begin{cases} \frac{\partial v_r}{\partial t} + \left[v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right] = - \frac{1}{\rho_g^{cal}} \frac{\partial p^{cal}}{\partial r} + \eta^{cal} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} v_r \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} - \frac{v_r}{r^2} \right] \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + \left[v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] = - \frac{1}{\rho_g^{cal}} \frac{\partial p^{cal}}{\partial z} + \eta^{cal} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} v_z \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] \end{cases}$	2	$[v_r, v_z, p^{cal}]$ $\{\rho_g^{cal}, \mu^{cal}\}$
<i>Transport de quantité de matière</i>			
Concentration dans la phase gazeuse du domaine Ω_{tube} C_i^{tube}	$\varepsilon \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial t} + u_r \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial r} + u_z \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathcal{D}_{ax,i} \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \varepsilon \mathcal{D}_{rad,i} \frac{\partial C_i^{tube}}{\partial r} \right) - k_{g,i} a_v (C_i^{tube} - C_i^*)$	NC^{tube}	$[C_i^{tube}, u_r, u_z, C_i^*]$ $\{\varepsilon, \mathcal{D}_{ax,i}, \mathcal{D}_{rad,i}, k_{g,i}\} - \langle a_v \rangle$

Variable dominante	Équation constitutive indépendante	Nombre	Variables, Paramètres et Données associées
Concentration à la surface des particules du domaine Ω_{tube} C_i^*	$\frac{\partial C_i^*}{\partial t} - k_{g,i} a_v (C_i^{tube} - C_i^*) = (1 - \varepsilon) \rho_p R_i$	NC^{tube}	$[C_i^*, C_i^{tube}]$ $\{\varepsilon, k_{g,i}, R_i\} - \langle a_v, \rho_p \rangle$
Concentration dans le domaine $\Omega_{catalandre}$ C_i^{cal}	$\frac{\partial C_i^{cal}}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial r} + v_z \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mathcal{D}_i^m \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathcal{D}_i^m \frac{\partial C_i^{cal}}{\partial z} \right)$	NC^{cal}	$[C_i^{cal}, v_r, v_z]$ $\{\mathcal{D}_i^m\}$
$6 + 2NC^{tube} + NC^{cal}$	TOTAL	$6 + 2NC^{tube} + NC^{cal}$	$[6 + 2NC^{tube} + NC^{cal}] + \{7 + 4NC^{tube} + NC^{cal}\} + \langle 2 \rangle$

Tableau 20 – Équations constitutives et variables indépendantes du modèle du RCM

Paramètre calculé	Modèle ou corrélation	Unité	Variables, Paramètres et Données associées
Composition en espèce i de la phase gaz du domaine j y_i^j	$y_i^j = C_i^j / \sum_{k=1}^{NC^j} C_k^j$	–	$[C_i^j]$
<i>Propriétés de transport des mélanges</i>			
Masse volumique de la phase gaz dans le domaine j ρ_g^j	<i>Équation d'état des Gaz Parfaits</i> $\rho_g^j = \frac{P^j}{RT} \sum_{i=1}^{NC^j} y_i^j M_i$	$kg.m^{-3}$	$[P^j]$ $\{y_i^j\} - \langle M_i, R, T \rangle$
Viscosité de la phase gaz dans le domaine j μ^j	<i>Règle de mélange de Wilke</i> $\mu^j = \sum_{i=1}^{NC^j} \frac{\mu_i^j}{1 + \frac{1}{y_i^j} \sum_{k=1, k \neq i}^{NC^j} y_k^j} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\mu_k^j}{\mu_i^j} \right)^2 + \frac{1}{4} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_k} \right) \right]^{-\frac{1}{2}}$	$Pa.s$	$\{y_i^j, \mu_i^j\}$ $\langle M_i \rangle$
Vitesse superficielle apparente $ \bar{u} $	$ \bar{u} = \sqrt{u_r^2 + u_z^2}$	$m.s^{-1}$	$[u_r, u_z]$
<i>Propriétés de transport des corps purs</i>			
	<i>Chapman-Enskog (pour H₂ et N₂)</i> $\mu_i = 26,69. 10^{-6} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_{\mu_i,1}}$	$Pa.s$	$\langle M_i, T, \sigma_i, \Omega_{\mu_i,1} \rangle$
	<i>Loi de Graham (pour Q₂ ≠ H₂)</i> $\mu_i = \mu_{H_2} \sqrt{\frac{M_i}{M_{H_2}}}$	$Pa.s$	$\{y_i^j, \mu_i^j\}$ $\langle M_i \rangle$
	<i>Corrélation de Chung et coll. (pour Q₂O)</i> $\mu_i = 4,0785. 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{V_{C,i}^{2/3} \Omega_{\mu_i,2}} F_{C,i}$	$Pa.s$	$\langle M_i, T, V_{C,i}, \Omega_{\mu_i,2}, \omega, dip, T_{C,i} \rangle$

Paramètre calculé.....	Modèle ou corrélation	Unité	Variables, Paramètres et Données associées
	avec $F_{C,i} = 4 - 0,2756\omega + 0,059035 \left(131,3 \frac{dip}{\sqrt{V_{C,i} T_{C,i}}} \right)^4$		
Coefficient de diffusion de l'espèce i dans la phase gaz du domaine j $\mathcal{D}_i^{m,j}$	$\mathcal{D}_i^{m,j} = (1 - y_i^j) \left[\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_C^{j-1}} \frac{y_k^j}{\mathcal{D}_{ik}^j} \right]^{-1}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$\{y_i^j, \mathcal{D}_{ik}^j\}$
Coefficient de diffusion du binaire i-k dans la phase gaz du domaine j \mathcal{D}_{ik}^j	<i>Chapman-Enskog</i> (pour gaz apolaires : Q ₂ et N ₂) $\mathcal{D}_{ij} = 2,66 \cdot 10^{-2} \frac{T^{3/2}}{P^j \sigma_{ij}^2 \Omega_{\mathcal{D},1} \sqrt{2}} \sqrt{\left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{-1}}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$[P^j]$ $\{\Omega_{\mathcal{D},1}, \sigma_{ij}\}$ $\langle T, M_i \rangle$
	<i>Chapman-Enskog</i> (pour gaz polaires : Q ₂ O) $\mathcal{D}_{ij} = 2,66 \cdot 10^{-2} \frac{T^{3/2}}{P^j \sigma_{ij}^2 \Omega_{\mathcal{D},2} \sqrt{2}} \sqrt{\left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{-1}}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$[P^j]$ $\{\Omega_{\mathcal{D},2}, \sigma_{ij}\}$ $\langle T, M_i \rangle$
Coefficient de dispersion axiale de l'espèce i dans le domaine Ω_{tube} $\mathcal{D}_{ax,i}$	$\mathcal{D}_{ax,i} = \frac{\varepsilon}{1,93} \mathcal{D}_i^m + d_p \bar{u} \gamma \left[(1-p)^2 + \gamma p (1-p)^3 \left(\exp \left(-\frac{1}{\gamma p (1-p)} \right) - 1 \right) \right]$ avec $\left\{ \begin{array}{l} p = 0,17 + 0,29 \exp \left(-\frac{24}{Re_p} \right) \\ \gamma = \frac{Re_p Sc_i}{23,1323(1-\varepsilon)} \end{array} \right.$ <i>Corrélation de Gunn pour des particules cylindriques</i>	$m^2 \cdot s^{-1}$	$\{\varepsilon, \mathcal{D}_i^{m,tube}, \bar{u} , Re_p, Sc_i\}$ $\langle d_p \rangle$

Paramètre calculé	Modèle ou corrélation	Unité	Variables, Paramètres et Données associées
Coefficient de dispersion radiale de l'espèce i dans le domaine Ω_{tube} $\mathcal{D}_{rad,i}$	<i>Corrélation de Gunn pour des particules cylindriques</i> $\mathcal{D}_{rad,i} = \frac{\varepsilon}{1,93} \mathcal{D}_i^m + \frac{ \bar{u} d_p}{11 - 4 \exp\left(\frac{7}{-Re_p}\right)}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$\{\varepsilon, \mathcal{D}_i^{m,tube}, \bar{u} , Re_p\}$ $\langle d_p \rangle$
<i>Paramètres d'interactions des corrélations pour propriétés de transport</i>			
Intégrale de collision pour la viscosité des molécules apolaires $\Omega_{\mu,i,1}$	<i>Formulation de Mailland et coll.</i> $\Omega_{\mu,i,1} = \exp\left(0,46649 - 0,57015 \ln\left(\frac{k_b T}{\varepsilon_i}\right) + 0,19146 \left[\ln\left(\frac{k_b T}{\varepsilon_i}\right)\right]^2 - 0,03708 \left[\ln\left(\frac{k_b T}{\varepsilon_i}\right)\right]^3 + 0,00241 \left[\ln\left(\frac{k_b T}{\varepsilon_i}\right)\right]^4\right)$	—	$\langle T, \varepsilon_i \rangle$
Intégrale de collision pour la viscosité des molécules polaires $\Omega_{\mu,i,2}$	<i>Formulation de Neufeld et coll.</i> $\Omega_{\mu,i,2} = \frac{1,16145}{\left(1,2593 \frac{T}{T_{c,i}}\right)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp\left(0,97369 \frac{T}{T_{c,i}}\right)} + \frac{2,16178}{\exp\left(3,07001 \frac{T}{T_{c,i}}\right)}$	—	$\langle k_b, T, T_{c,i} \rangle$
Intégrale de collision pour la diffusion des molécules apolaires $\Omega_{\mathcal{D}_{ik},1}$	<i>Formulation de Neufeld et coll.</i> $\Omega_{\mathcal{D}_{ik},1} = \frac{1,06036}{\left(\frac{k_b T}{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_k}}\right)^{0,15610}} + \frac{0,193}{\exp\left(0,47635 \frac{k_b T}{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_k}}\right)} + \frac{1,76474}{1,03587} + \frac{1,76474}{\exp\left(1,52996 \frac{k_b T}{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_k}}\right)} + \frac{3,89411 \frac{k_b T}{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_k}}}{\exp\left(3,89411 \frac{k_b T}{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_k}}\right)}$	—	$\langle k_b, T, \varepsilon_i \rangle$
Intégrale de collision pour la diffusion des molécules polaires $\Omega_{\mathcal{D}_{ik},2}$	<i>Formulation de Brokaw</i> $\Omega_{\mathcal{D}_{ik},2} = \Omega_{\mathcal{D}_{ik},1} + \frac{0,19 \left[\left(\frac{2\sqrt{\sigma_i \sigma_k}}{\sigma_i + \sigma_k} \right)^3 \sqrt{1,94 \cdot 10^3 \frac{(dip_i dip_k)^2}{V_{b,i} T_{eb,i} V_{b,k} T_{eb,k}}} \right]^2}{\frac{k_b T}{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_k}}}$	—	$\langle \Omega_{\mathcal{D}_{ik},1}, T, \varepsilon_i, \sigma_i, dip_i, V_{b,i}, T_{eb,i} \rangle$

Paramètre calculé	Modèle ou corrélation	Unité	Variables, Paramètres et Données associées
<i>Propriétés structurales du lit fixe</i>			
Porosité moyenne du lit fixe du domaine Ω_{tube} ε	Si $\frac{d_{sout}}{2} \leq r \leq \frac{d_{sout} + d_{memb}}{4}$ et $z < L_{sout}$:	—	$\langle d_p, \varepsilon_0, d_{sout}, d_{memb}, L_{sout} \rangle$
	Corrélation de Hunt et Tien pour des particules cylindriques Sinon		
<i>Propriétés de transferts interfaciaux</i>			
Coefficient de transfert de matière à l'interface fluide particule du domaine Ω_{tube} $k_{g,i}$	$k_{g,i} = \frac{0,91\varphi}{(Re')^{0,51} Sc_i^{2/3}} \bar{u} $ pour $Re' \leq 50$	$m \cdot s^{-1}$	$\{ \bar{u} , Re_p, Sc_i, \rho_g^{tube}, \mu^{tube}\}$ $\langle d_p, \varphi, a_v \rangle$
	$k_{g,i} = \frac{0,61\varphi}{(Re')^{0,41} Sc_i^{2/3}} \bar{u} $ pour $Re' > 50$ avec $Re' = \bar{u} \rho_g^{tube} / (a_v \mu^{tube} \varphi)$		
Facteur de friction à l'interface fluide particule du domaine Ω_{tube} f	$f = 190 A_W \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu^{tube}}{\rho_g^{tube} \varphi^2 d_p^2} + B_W \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3 \varphi d_p} \bar{u} $ avec $\begin{cases} A_W = 1 + \frac{2}{3(1 - \varepsilon)} \frac{d_{memb}}{d_p} \\ B_W = [2(d_p/d_{memb})^2 + 0,77]^{-2} \end{cases}$	—	$\{ \bar{u} , \rho_g^{tube}, \mu^{tube}\}$ $\langle d_p, \varepsilon, d_{memb}, \varphi \rangle$
<i>Paramètres réactionnels</i>			

Paramètre calculé	Modèle ou corrélation	Unité	Variables, Paramètres et Données associées
Conversion nette de l'espèce i dans le domaine Ω_{tube} R_i	$R_i = \sum_{j=1}^{nb_réactions} \nu_{i,j} \Gamma_{s,j}$	$mol \cdot kg_{cata}^{-1} \cdot s^{-1}$	$\{r_{s,j}\}$ $\langle \nu_{i,j} \rangle$
Vitesse spécifique de la réaction j dans le domaine Ω_{tube} $r_{s,j}$	$r_{s,j} = k_j \left(\prod_{i=1}^{nb_réactifs} C_i^{tube \nu_{i,j}} - \frac{1}{K_j} \prod_{k=1}^{nb_produits} C_k^{tube \nu_{k,j}} \right)$	$mol \cdot kg_{cata}^{-1} \cdot s^{-1}$	$\{K_j\}$ $\langle k_j, n_{i,j} \rangle$
Constante d'équilibre thermodynamique de la réaction j dans le domaine Ω_{tube} K_j	$K_j = \exp \left(- \frac{\Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0}{RT} \right)$ avec $\begin{cases} \Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_{i,j} \Delta H_{f,i,298,15K}^0 + \int_{298,15K}^T \sum_i \nu_{i,j} C_{p_i} dT \\ \Delta_r S_T^0 = \sum_i \nu_{i,j} S_{i,298,15K}^0 + \int_{298,15K}^T \sum_i \frac{\nu_{i,j} C_{p_i}}{T} dT \end{cases}$	—	$\langle \Delta H_{f,i,298,15K}^0, S_{i,298,15K}^0, \nu_{i,j} \rangle$ $\langle C_{p_i}, T \rangle$
<i>Nombres adimensionnels</i>			
Nombre de Reynolds particulaire du domaine Ω_{tube} Re_p	$Re_p = \frac{d_p \bar{u} \rho_g^{tube}}{\mu^{tube}}$	$m \cdot s^{-1}$	$\{ \bar{u} , \rho_g^{tube}, \mu^{tube}\}$ $\langle d_p \rangle$
Nombre de Schmidt du domaine Ω_{tube} Sc_i	$Sc_i = \frac{\mu^{tube}}{\rho_g^{tube} \mathfrak{D}_i^{m,tube}}$	$m \cdot s^{-1}$	$\{ \rho_g^{tube}, \mu^{tube}, \mathfrak{D}_i^{m,tube} \}$

Tableau 21 – Paramètres du modèle du RCM

Donnée	Valeur ou expression	Unité
<i>Données physico-chimiques réactionnelles : se rapporter au Tableau 18 page - 65 - pour les molécules apolaires et au Tableau 19 page - 66 - pour les molécules polaires</i>		
<i>Propriétés géométriques : à renseigner par l'utilisateur, les valeurs fournies ici sont relatives au pilote RCM-D1</i>		
Diamètre externe de la tubulure de soutirage	$d_{sout} = 2,22 \cdot 10^{-3}$	m
Diamètre externe de la membrane	$d_{memb} = 1 \cdot 10^{-2}$	m
Épaisseur de la membrane	$\delta = 150 \cdot 10^{-6}$	m
Diamètre interne de la calandre	$d_{cat} = 2,2 \cdot 10^{-2}$	m
Porosité moyenne globale du lit fixe	$\epsilon_0 = 0,61$	—
Diamètre équivalent surface/volume des particules (considérées de distribution granulométrique unimodale)	$d_p = 7 \cdot 10^{-4}$	m
Facteur de sphéricité des particules	$\phi = 0,57$	—
Masse volumique des particules de catalyseur	$\rho_p = 1500$	$kg_{catalyseur} \cdot m_{catalyseur}^{-3}$
Surface spécifique externe des particules	$a_v = 3322$	$m_{catalyseur}^2 \cdot m_{lit}^{-3}$
<i>Propriétés réactionnelles</i>		
Le mécanisme réactionnel du système étudié se résume à 3 réactions réversibles (R1 à R3). De toutes les combinaisons envisageables (abordées au paragraphe I. A. 2. a)), il a été choisi conserver le suivant duquel peuvent être déduits les coefficients stœchiométriques $\nu_{i,j}$ utilisés précédemment	$D_2O + H_2 \rightleftharpoons HDO + HD \quad R1$ $HDO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + HD \quad R2$ $2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \quad R3$	—
Constantes de vitesses des réactions R1 à R3	<p><i>Afin de respecter la condition d'équilibre thermodynamique tout en minimisant les risques de divergence des simulations, les constantes de vitesses ont été arrêtées aux valeurs :</i></p> $k_{R1} = k_{R2} = k_{R3} = 1$	$m^6 \cdot mol^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1} \cdot s^{-1}$
Ordres partiels des réactions R1 à R3	$n_{i,j} = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \forall j \in [R1 - R3] \\ \forall i \neq HD \end{array} \right. \quad \text{et} \quad n_{HD,R3} = 2$	—

Donnée	Valeur ou expression	Unité
<i>Conditions opératoires à renseigner par l'utilisateur avant chaque simulation</i>		
Vitesse superficielle en entrée du domaine Ω_{tube}	$u_{z,entrée} = \frac{1}{A_{tube}} \sum_{i=1}^{NC_{tube}} \dot{V}_{i,entrée} = \frac{4}{\pi(d_{memb}^2 - d_{sout}^2)} \sum_{i=1}^{NC_{tube}} \dot{V}_{i,entrée}$ <p>Avec $\dot{V}_{i,entrée}$ le débit volumique de l'espèce i en entrée du tube ($m^3 \cdot s^{-1}$)</p>	$m \cdot s^{-1}$
Concentration en entrée du domaine Ω_{tube}	$C_{i,entrée}^{tube} \text{ à évaluer ou } C_{i,entrée}^{tube} = \frac{\dot{V}_{i,entrée}}{\sum_{k=1}^{NC_{tube}} \dot{V}_{k,entrée}} = \frac{p_{tube}}{RT}$	$mol \cdot m^{-3}$
Pression en sortie du domaine Ω_{tube}	p_{ret}	Pa
Vitesse en entrée du domaine $\Omega_{calandre}$	$v_{z,balayage} = \frac{1}{A_{cal}} \sum_{i=1}^{NC_{cal}} \dot{V}_{i,balayage} = \frac{4}{\pi(d_{cal}^2 - d_{memb}^2)} \sum_{i=1}^{NC_{cal}} \dot{V}_{i,balayage}$ <p>Avec $\dot{V}_{i,balayage}$ le débit volumique de l'espèce i en entrée de la calandre ($m^3 \cdot s^{-1}$)</p>	$m \cdot s^{-1}$
Concentration en entrée du domaine $\Omega_{calandre}$	$C_{i,entrée}^{cal} \text{ à évaluer ou } C_{i,entrée}^{cal} = \frac{\dot{V}_{i,balayage}}{\sum_{k=1}^{NC_{cal}} \dot{V}_{k,balayage}} = \frac{p_{cal}}{RT}$	$mol \cdot m^{-3}$
Pression en sortie du domaine $\Omega_{calandre}$	p_{perm}	Pa
Température du RCM	T	K
<i>Paramètres associés aux propriétés de perméation du dihydrogène</i>		
Perméabilité du protium	$\phi_H = 6,3118 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{6876}{RT}\right)$	$mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$
Perméabilité du deutérium	$\phi_D = 5,0786 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{7965}{RT}\right)$	$mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$

Tableau 22 – Données du modèle du RCM

III.F. Résolution

La résolution de ce modèle de réacteur catalytique à membrane est effectuée grâce au code commercial COMSOL Multiphysics® v4.3a.

III. F. 1. L'environnement COMSOL Multiphysics®

COMSOL Multiphysics est un code suédois d'éléments finis originellement eulérien (qui a récemment vu apparaître une approche Euler-Lagrange) permettant de simuler des cas de calculs 0D à 3D. Totalement intégré, il possède en une seule interface mailleur, solveur et outil de post-traitement. Ce qui fait toute la force de ce code commercial est qu'il propose, en une approche modulaire, des schémas numériques pré-implémentés pour des grands systèmes d'EDO (Equations Différentielles Ordinaires), d'EDP (Equations Différentielles Partielles) et d'EAD (Equations Algébriques et Différentielles) ainsi que leur couplage.

III. F. 2. Le maillage

La description du fonctionnement du RCM demande de la finesse dans le calcul des propriétés à l'interface fluide-membrane. A ce titre, la définition du maillage dans cette zone est de première importance et il semble important de rappeler que le code utilisé étant basé sur la méthode des éléments finis, toutes les variables sont calculées aux points des mailles (contrairement aux codes basés sur la méthode des volumes finis qui les calculent au centre de la maille). Dans ce cas, l'utilisation d'un maillage triangulaire n'est pas préconisée car, comme l'illustre la Figure 49, le défaut d'orthogonalité entre le vecteur unitaire (entre deux points de calcul) et la normale à la paroi peut être une source d'erreur numérique pour le calcul des flux normaux.

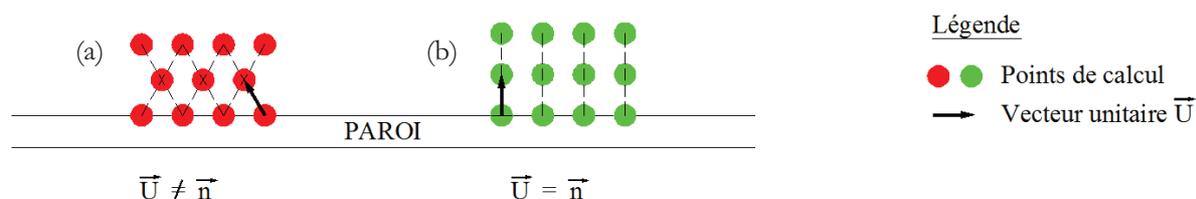


Figure 49 – Les deux principaux types de maillage en géométrie 2D : mailles triangulaires (a) et quadrangles (b)

Le maillage sélectionné pour simuler le RCM utilisé sur le pilote RCM-D1 sera donc de type quadrangle. La Figure 50 rapporte les résultats d'une analyse de sensibilité effectuée sur un cas simple de coperméation dont les conditions opératoires sont :

- composition molaire de l'alimentation : 80 % N₂ - 10 % H₂ - 10 % D₂ ;
- débit d'alimentation de 300 NmL.min⁻¹ identique au débit de balayage contenant du diprotium pur ;
- température du RCM égale à 400 °C ;
- pressions au rétentat et au perméat respectivement de 2,9 bar abs. et 0,5 bar abs.

La comparaison est effectuée sur un paramètre d'efficacité global : le facteur de dédeutération. Celui-ci présente l'avantage de quantifier les performances de conversion et de perméation du RCM en une seule valeur numérique. Sur la figure suivante, l'ordonnée représente l'écart à la valeur la plus précise du facteur de dédeutération calculée en fonction du paramètre de maille. Ce dernier dépend de sa taille moyenne et de la forme de la maille (i.e. son rapport longueur/largeur). Il apparaît tout d'abord que l'erreur est plus sensible à la dimension radiale de la maille qu'à sa longueur. Pour s'en rendre compte, il est intéressant de se placer à l'abscisse la plus importante représentant une longueur de maille de 1 mm. Pour cette valeur, l'erreur effectuée sur le calcul du facteur de dédeutération est de 88 % dans le cas de référence d'une maille carrée de 1 mm x 1 mm ; les 4 points de calcul sont alors répartis à égale distance sur le rayon. En modifiant simplement la distribution radiale des points de calcul et en imposant qu'elle suive une suite géométrique de raison 2, l'erreur chute à 64 %. Pour une raison 10, elle atteint les 37 %. Un gain équivalent n'est atteint dans le cas de référence qu'en divisant par 2 la taille de toutes les mailles (et ainsi en augmentant du même facteur le temps de calcul).

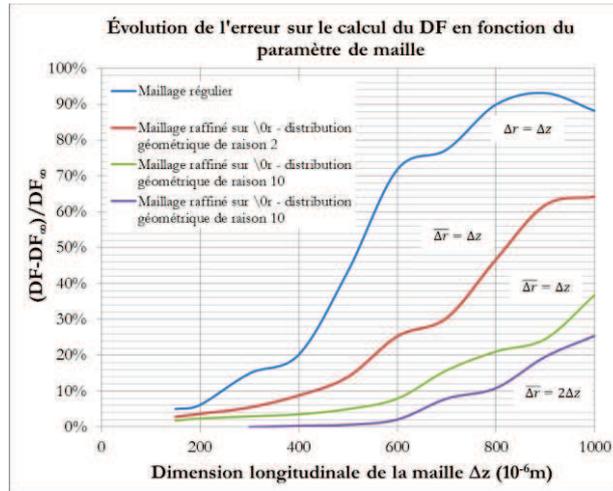


Figure 50 – Erreur sur le facteur de dédeutération en fonction du paramètre de maille

Ainsi, il a été décidé d'arrêter le maillage du RCM à une taille de maille radiale moyenne deux fois plus élevée que son équivalent axial : $\overline{\Delta r} = 2\Delta z$. En couplant cela à une distribution radiale géométrique de raison 10, il apparaît que le facteur de dédeutération se stabilise pour des mailles d'une longueur $\Delta z = 500\mu\text{m}$.

Dans ces conditions, le RCM compte 42950 points de calculs.

III. F. 3. Le solveur

Dans le cas d'un problème transitoire, une première étape va alors consister à discrétiser le problème en temps sous le respect du critère de stabilité de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) :

$$CFL = \sqrt{\left(\frac{|u_r|\Delta t}{\Delta r}\right)^2 + \left(\frac{|u_z|\Delta t}{\Delta z}\right)^2 + \left(\frac{|v_r|\Delta t}{\Delta r}\right)^2 + \left(\frac{|v_z|\Delta t}{\Delta z}\right)^2} < 1 \quad (III-53)$$

Ce critère traduit le fait que la propriété la plus rapide du système ne doit pas traverser une maille en moins d'un pas de temps.

Pour chaque pas de temps, il va alors être nécessaire de faire appel à un solveur non linéaire qui met en œuvre un processus itératif qui consiste à chaque itération à linéariser le système non-linéaire et à rechercher la solution du système linéarisé $AX=b$ avec X le vecteur d'inconnues.

La résolution du problème linéaire va alors être confiée au solveur Parallel Sparse Direct Solver (PARDISO) [156]. Particulièrement robuste, ce dernier est tout indiqué pour la résolution de problèmes de grandes dimensions. En effet, ces derniers sont connus pour présenter des matrices incidentes creuses que PARDISO va s'attacher à réorganiser en sous-ensembles plus denses.

III. F. 4. Stratégie de résolution

L'instrumentation installée sur le pilote RCM-D1, et tout particulièrement l'analyseur, ne permettent malheureusement pas de capturer les phénomènes transitoires. En effet, le temps de séjour moyen des molécules de gaz dans le RCM varie entre une et dix secondes environ au cours de la campagne d'essais réalisée. Or, pour une analyse quantitative des 7 pics parents du mélange (i.e. I(2), I(3), I(4), I(18), I(19), I(20) et I(28)) le spectromètre nécessite 40 s à 55 s par mesure (la plage de variation résultant de l'abondance des ions ; plus il y a d'ions, plus l'analyse est rapide). Ne pouvant donc générer des points de comparaison pour le modèle qu'en régime permanent, les termes d'accumulation des équations constitutives ont été négligés.

Même en régime permanent, la résolution directe du couplage entre le modèle d'écoulement et celui de transport de quantité de matière nécessite une importante capacité de calcul sans pour autant garantir une convergence systématique. En effet, le problème présente des non linéarités si importantes que l'initialisation

de tous les champs de propriétés doit être très proche de la solution pour assurer la convergence du processus de résolution.

La détermination de ces conditions initiales étant trop délicates à déterminer et valables pour des points de fonctionnements similaires, le choix a été fait de mettre en place une méthode de résolution itérative (*tearing method*) schématiquement représentée sur la Figure 51. Le principe réside dans la résolution successive et indépendante des systèmes d'équations de transfert de quantité de mouvement et de matière. La convergence est déclarée atteinte lorsque l'écart entre les valeurs estimées (boucle externe) et les valeurs calculées est inférieur à un critère fixé à 10^{-5} pour cette étude.

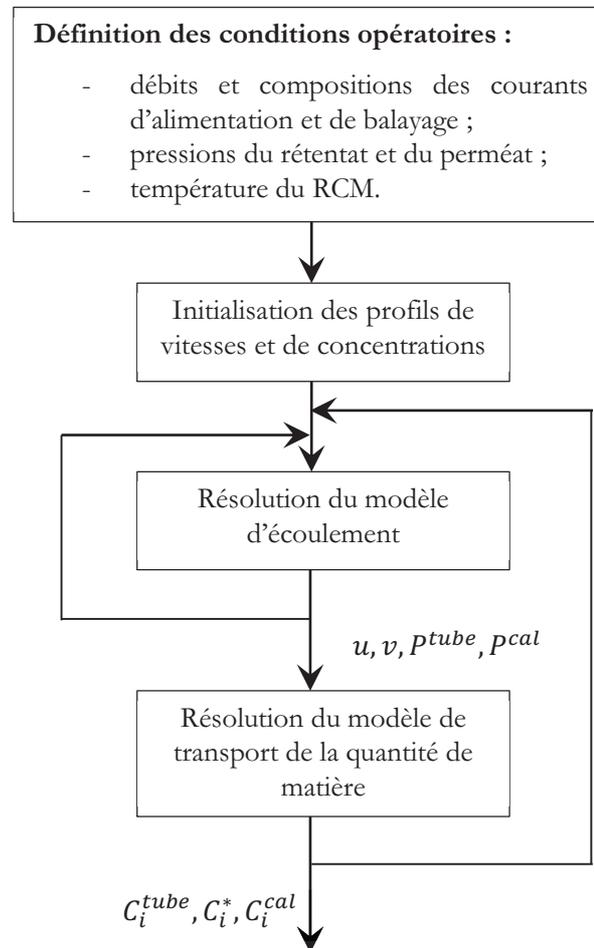


Figure 51 - Stratégie de résolution du modèle de RCM

Cette méthode présente l'avantage d'être moins sensible à l'initialisation car les variables u, v, p^{tube} et p^{cal} calculées par résolution du modèle d'écoulement servent de données pour la résolution du modèle de transport de la quantité de matière dont les variables $C_i^{tube}, C_i^*, C_i^{cal}$ servent à leur tour à la résolution du modèle de d'écoulement. Ceci se répète jusqu'à atteinte du critère de convergence.

III.G. Conclusion

Ce chapitre propose un modèle phénoménologique permettant de rendre compte des performances globales d'un réacteur catalytique à membrane. Basé sur un modèle tenant compte des non-idéalités d'écoulement dans un lit fixe de particules (notamment par l'intégration du profil radial de porosité résultant de l'empilement des particules), il permet, par couplage avec un modèle hétérogène de transfert de quantité de matière, de calculer les champs de pression, de vitesse et de concentrations (à la fois en phase gaz et la surface des particules de catalyseur pour le tube) et la calandre d'un RCM ainsi que des échanges transmembranaires.

L'atout indéniable de ce modèle réside dans le fait que tous ses paramètres ont une signification physique et que la détermination de la quasi-totalité d'entre eux (à l'exception des constantes de vitesse de réactions) s'appuie sur des corrélations semi-empiriques issues de la littérature. Une revue bibliographique des 6 paramètres constitutifs de ce modèle a permis d'identifier les corrélations les plus adaptées à la modélisation du réacteur catalytique à membrane implanté sur le pilote RCM-D1 mais a également identifié celles qui pourraient être appliquées pour une géométrie différente (e.g. particules de catalyseur sphériques ...).

D'autre part, la mise en place d'un modèle 2D permet de tenir compte des gradients radiaux de pression partielle en isotopologue du dihydrogène, contrairement aux modèles monodimensionnels, et rend ainsi plus fidèlement compte des flux de perméation transmembranaires.

De plus, la mise en place d'un modèle hétérogène pour la représentation du transport de quantité de matière dans le lit fixe ouvre la voie à de futurs développements pouvant tenir compte de la résistance au transfert associée à la diffusion des réactifs et produits au travers des pores du catalyseur.

Cependant, il est important de noter que l'une des hypothèses les plus rédhibitoires de ce modèle reste celle relative à l'isothermicité du réacteur. Elle limite donc son application à des RCM mettant en œuvre des réactions à faible variation d'enthalpies telles que les réactions d'échange isotopique.

Le modèle étant posé, il est à présent temps de déterminer sa capacité à quantifier les performances d'un RCM. Le prochain chapitre se propose donc de discuter sa validité en comparant les résultats de simulations avec ceux des essais menés sur le banc d'essais RCM-D1.

Chapitre IV : Validation du modèle de RCM

Le chapitre précédent ayant conduit à l'établissement d'un modèle phénoménologique capable de rendre compte de la distribution spatio-temporelle des quantités de matière et de mouvements au sein du RCM, le présent chapitre va s'intéresser à sa validation. Pour ce faire, une approche de découplage/couplage a été mise en place. Ainsi, le modèle sera dans un premier temps simplifié pour représenter les transferts dans un lit fixe conventionnel uniquement (i.e. domaines Ω_{tube} et Ω_{grain}). Ceci permettra, par l'étude des équilibres réactionnels qui s'y établissent, de valider la capacité du modèle à rendre compte du comportement du mélange réactionnel. Par la suite, l'étude se portera sur l'analyse des transferts transmembranaires et plus particulièrement dans les situations pour lesquelles la phase gazeuse contient des espèces non perméantes. Enfin, une dernière partie traitera de la capacité du modèle à rendre compte du couplage conversion/perméation. Les résultats de simulations seront alors confrontés aux principales tendances mises en avant lors de l'étude paramétrique du RCM (l'objectif n'étant pas de simuler l'intégralité des conditions opératoires prospectées). La mise en lumière de champs ou de profils de propriétés permettra d'étayer certaines interprétations apportées précédemment.

IV.A. Étude des équilibres réactionnels

Au cours du paragraphe I. A. 2. a), la réactivité du système D_2O-H_2 a été discutée et il est apparu que les réactions d'échange isotopique mises en œuvre ne sont plus cinétiquement limitées dès lors que le mélange réactionnel est porté à une température supérieure à $150\text{ }^\circ\text{C}$. Des essais ont donc été réalisés afin de vérifier que l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint.

IV. A. 1. Considérations préliminaires

Les essais ont été réalisés dans le réacteur à lit fixe R01 présenté au chapitre III. Celui-ci a été chargé avec deux masses différentes de catalyseur, comme indiqué dans le Tableau 23, permettant ainsi, malgré les limitations imposées par la débitmétrie, d'étudier une plage de temps de séjour du mélange réactionnel dans le lit fixe plus importante.

Caractéristique	Chargement n°1	Chargement n°2
Diamètre interne du réacteur, d_{tube}	$2,10 \cdot 10^{-2} \pm 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	
Hauteur du lit fixe de particules, L_{lit}	$9,9 \cdot 10^{-2} \pm 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$3,2 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Volume apparent du lit fixe de particules, V_{lit}	$3,43 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$	$3,43 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$
Masse de catalyseur, m_p	$2,20 \cdot 10^{-2} \pm 8 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$	$7,01 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$
Porosité du lit fixe de particules, ε	$43 \pm 1,2 \%$	$42 \pm 1,4 \%$

Tableau 23 – Caractéristiques du réacteur à lit fixe R01

Afin d'homogénéiser la répartition des réactifs en entrée du lit fixe et des produits et réactifs en sortie, les particules de catalyseur sont positionnées entre deux lits fixes de billes de verre séparés par des disques frittés en acier inoxydable 304L (cf. Figure 52). Ce montage oblige donc le mélange réactionnel à percoler différents milieux poreux. Ceci présente l'avantage d'aplatir le profil radial de vitesse (i.e. par rapport au profil parabolique caractéristique du régime laminaire en tube vide) et ainsi de limiter les gradients radiaux de concentrations. De ce fait, une section de lit fixe a une répartition des espèces quasi-uniforme,

homogénéisant l'activité catalytique dans tout le lit, principale qualité requise pour un réacteur de laboratoire [128].

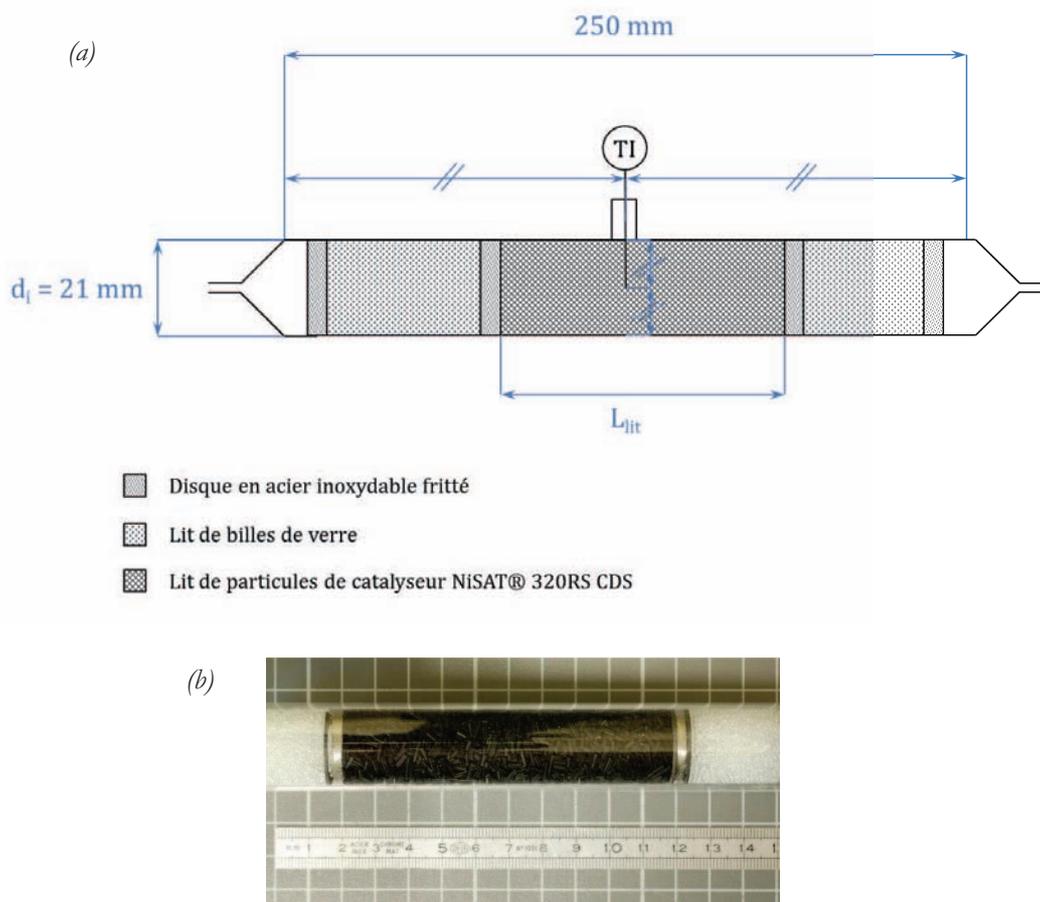


Figure 52 - (a) Schéma de principe du remplissage du réacteur à lit fixe R01 - (b) Montage à blanc du chargement n°1 dans un tube à essais de diamètre interne similaire à celui du réacteur

Cependant, cette homogénéité est fortement sensible à la méthode de chargement utilisée. Dans le cas présent, les différentes épaisseurs de matériaux ont été successivement tassées en disposant le réacteur, en position verticale, sur un support vibrant. Ceci a eu pour effet d'accroître la compacité de l'empilement des particules par rapport au RCM (i.e. environ 43 % de porosité pour le réacteur à lit fixe contre 61 % pour le RCM (cf. Tableau 7)).

Afin de valider l'efficacité de la méthode et s'assurer qu'aucun passage préférentiel n'a été laissé au fluide, une analyse de la distribution des temps de séjour par la méthode des traceurs a été effectuée.

IV. A. 1. a) Analyse de la distribution des temps de séjours dans le réacteur à lit fixe R01

Un bon traceur se devant de marquer le fluide sans perturber son écoulement [122], le choix s'est arrêté sur le dioxygène. En effet, ce dernier possède des propriétés physico-chimiques similaires à celles du diazote, gaz vecteur utilisé dans cette étude, notamment en termes de masse volumique et de viscosité. D'autre part, les essais se réalisant à température ambiante avec des particules de catalyseur pré-oxydées, ce composé reste tout autant inerte que le diazote.

Afin de s'assurer que le traceur est injecté uniformément sur l'intégralité de la section du tube, l'utilisation d'une bouteille étalon $N_2-4 \text{ \%mol. O}_2$ a été nécessaire. Ainsi, alors que le réacteur est sous flux de diazote continu, l'alimentation du réacteur est permutée sur le mélange $N_2-4 \text{ \%mol. O}_2$ pour une durée d'injection t_1 donnée. Cette méthode par impulsion (Dirac) permet d'injecter un nombre de moles $n_{O_2,0} = 0,04 \dot{V} t_1$ de dioxygène qu'il devient alors possible de retrouver en sortie du réacteur par mesure en continu de la

concentration $C_{O_2}(t)$ par spectrométrie de masse. Dans ces conditions, il devient alors possible d'effectuer un bilan matière sur le dioxygène :

$$n_{O_2,0} = \int_0^{+\infty} \dot{V} C_{O_2}(t) dt \quad (IV-1)$$

Or sachant que la distribution des temps de séjour $E(t)$ rapporte l'âge des éléments quittant le réacteur au cours d'une période dt donnée, elle s'écrit [122] :

$$E(t)dt = \frac{\dot{V} C_{O_2}(t) dt}{n_{O_2,0}} \quad (IV-2)$$

Ainsi, par combinaison des deux dernières expressions et en considérant que le débit volumique \dot{V} est invariant au cours de l'essai, il vient :

$$E(t) = \frac{C_{O_2}(t)}{\int_0^{+\infty} C_{O_2}(t) dt} \quad (IV-3)$$

En positionnant les points d'injection et de prélèvement aux bornes du lit fixe, il devient alors possible, au travers de cette distribution, de déterminer le temps de passage du mélange réactionnel \bar{t} égal au temps de séjour moyen expérimental (en cas d'absence de dispersion en entrée et en sortie du lit fixe). Pour ce faire, il suffit de déterminer le moment d'ordre 1 de la fonction $E(t)$:

$$\bar{t} = \mu_1 = \int_0^{+\infty} t E(t) dt \quad (IV-4)$$

De la même manière, le moment centré d'ordre 2 donne la variance σ^2 de $E(t)$ caractérisant l'étalement de la distribution ; en d'autres termes, elle permet de quantifier l'écart à un écoulement piston-pur.

$$\sigma^2 = \mu_2 - (\mu_1)^2 = \int_0^{+\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt \quad (IV-5)$$

D'autre part, Villermaux [122] démontre qu'il est possible d'utiliser ces caractéristiques de la fonction $E(t)$ pour déterminer le nombre de Péclet (Pe) du lit fixe :

$$Pe = 2 \frac{\bar{t}^2}{\sigma^2} \quad (IV-6)$$

Le lien entre le nombre de Péclet et le nombre de Péclet relatif au mélange axial (Pe_{ma}) se fait au travers de la relation :

$$Pe_{ma} = Pe \frac{d_p}{L_{lit}} \quad (IV-7)$$

Les graphiques ci-dessous représentent quelques évolutions de $E(t)$ en fonction du temps écoulé depuis l'injection du traceur pour différents débits moyens d'alimentation. Malgré l'optimisation effectuée sur les paramètres PID des régulateurs de débits (i.e. bande proportionnelle et temps intégral pour maintenir la justesse de la mesure tout en diminuant son temps d'établissement), effectuer une injection impulsionnelle pure est utopique. Ainsi, afin d'apporter plus de consistance aux essais, il a été décidé d'effectuer une injection créneau. Tous les essais ont été effectués à température ambiante et sous une pression absolue de 1 bar.

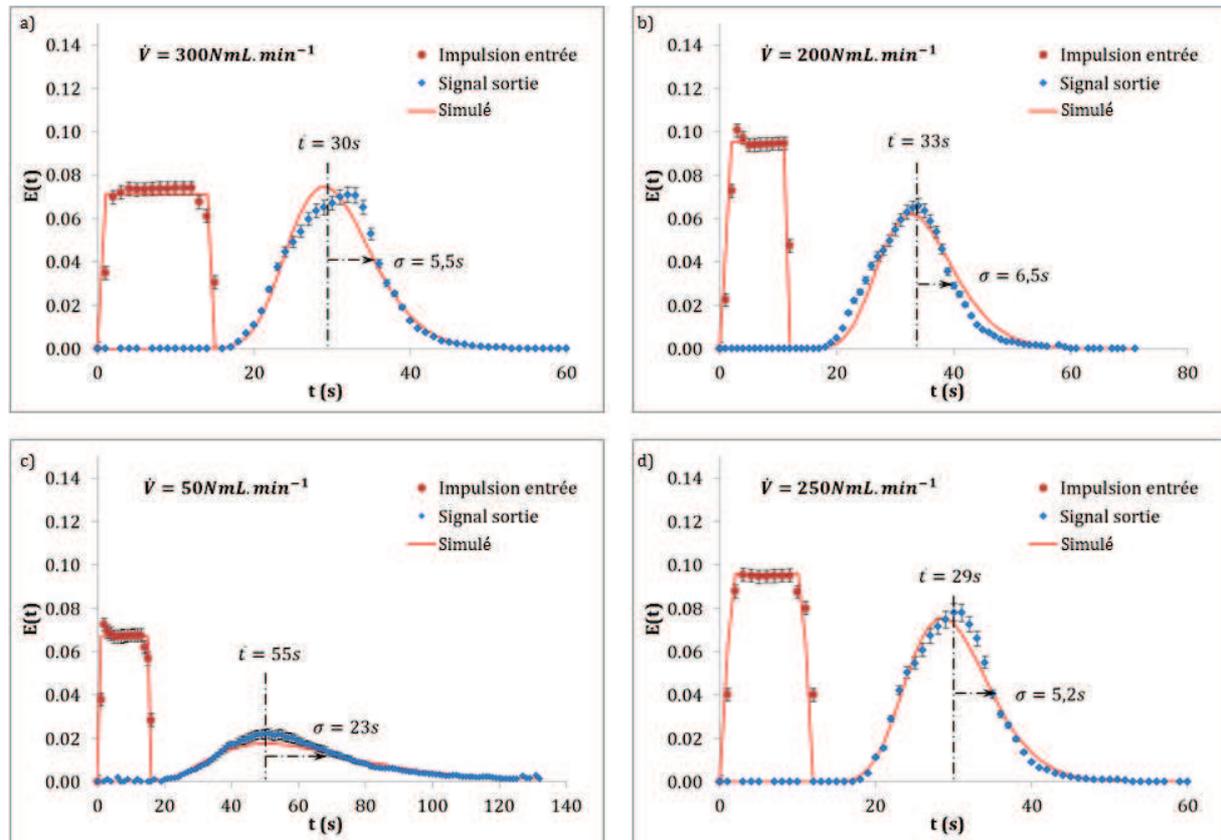


Figure 53 – Comparaison des distributions des temps de séjour mesurées et calculées dans le lit fixe pour différents débits moyens d'alimentation : (a), (b) et (c) dans le cas du remplissage n°1 – (d) dans le cas du remplissage n°2

Ces résultats montrent que la distribution des temps de séjour est unimodale pour chacun des deux chargements, traduisant une répartition spatiale des particules suffisamment uniforme pour annihiler le phénomène de passage préférentiel. Les temps de séjour moyens rapportés sur les graphiques ci-dessus sont supérieurs à ceux attendus d'après les caractéristiques géométriques des lits fixes fournies dans le Tableau 23. Ceci s'explique par le retard pur induit par la ligne de prélèvement du spectromètre de masse estimé à 25 s. Les distributions sont relativement symétriques et s'élargissent (augmentation de l'écart-type) à mesure que le débit moyen d'alimentation diminue. Ainsi, plus le mélange réactionnel réside dans le lit fixe, plus la disparité entre le temps de séjour moyen de chacune des molécules sera grande traduisant un phénomène de dispersion. Le poids relatif de ce phénomène par rapport au mécanisme de transport advectif peut être quantifié au travers du nombre de Péclet dont les valeurs pour différents débits moyens sont représentées sur la Figure 54. Il apparaît tout d'abord que pour des vitesses d'injection inférieures à $2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, le nombre de Péclet observé est inférieur à 30, valeur généralement acceptée comme limite inférieure d'applicabilité de l'hypothèse d'écoulement non dispersif [122]. Cette zone de travail étant cependant prospectée, l'utilité du modèle à dispersion présenté au chapitre précédent prend toute sa dimension.

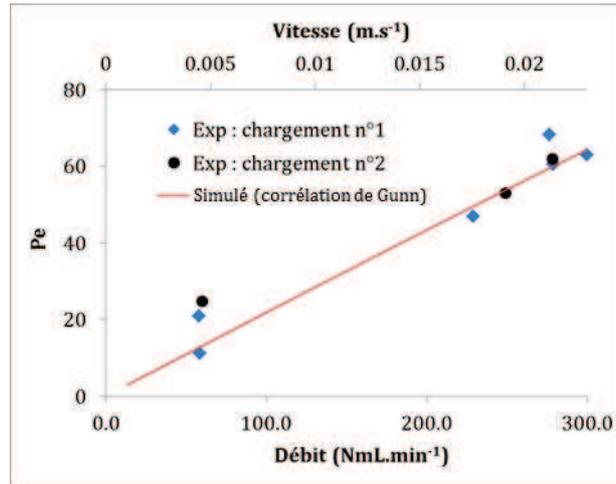


Figure 54 – Évolution du nombre de Péclet en fonction du débit d'injection dans le réacteur à lit fixe

D'autre part, la corrélation de Gunn [157] utilisée dans le modèle semble rendre compte de manière satisfaisante de la compétition entre les phénomènes advectifs et diffusifs s'établissant dans le lit fixe. Ceci est également mis en avant par la bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et les simulations effectuées en régime transitoire représentées sur les différents graphiques de la Figure 53. Pour effectuer les dites simulations, les domaines Ω_{grain} et $\Omega_{calandre}$ ont été négligés du fait respectivement de la non réactivité du traceur et de l'imperméabilité des parois du réacteur.

IV. A. 1. b) Activation du catalyseur

La méthode de chargement du réacteur ayant été validée par l'absence de passages préférentiels dans l'empilement des particules, il a alors été possible de procéder à une étape d'activation du catalyseur (livré sous sa forme stabilisée) sous atmosphère réductrice. Pour ce faire, le réacteur a été chauffé à 350 °C et le lit fixe percolé par un flux réducteur (mélange N_2-H_2 à 50 %_{mol}). L'analyse en continu de l'effluent de sortie du réacteur par spectrométrie de masse a permis de considérer comme complète l'étape d'activation à partir de l'instant où la teneur en eau légère H_2O avait atteint le double de la valeur du blanc mesuré en début d'expérience ; ceci correspondait alors à des durées sous flux de 2h30 et 1h10 respectivement pour les chargements 1 et 2.

IV. A. 2. Validation de l'atteinte de l'état d'équilibre thermodynamique du système réactionnel

Comme il a été discuté au paragraphe I. A. 2. a), plusieurs sources bibliographiques rapportent que le mélange réactionnel D_2O-H_2 a une cinétique réactionnelle suffisamment rapide pour que la répartition des réactifs et produits soit régie par les équilibres thermodynamiques des 3 réactions d'échange isotopique (rappelées par les équations R1 à R3) et ce, pour des températures supérieures ou égales à 150 °C.



Afin de vérifier cette hypothèse, le réacteur a été alimenté à des débits compris entre 50 et 300 NmL.min⁻¹ d'un mélange équimolaire D_2O/H_2 dilué à 98 %_{mol} dans du diazote. Le mélange réactionnel a été maintenu à une température de 370 °C et une pression de 1,5 bar. Les réactions d'échange isotopique s'effectuant sans variation du nombre de moles, perturber la pression opératoire du réacteur n'aurait d'effet que sur le temps de séjour du mélange réactionnel dans le tube.

Les résultats de ces essais sont représentés en termes de rapports entre le quotient de chacune des réactions impliquées Q_{r_j} et sa constante d'équilibre calculée par la méthode présentée au paragraphe III. D. 2.

$$\frac{Q_{r_j}}{K_j} = \frac{1}{K_j} \prod_i y_i^{v_i} \quad (IV-8)$$

Comme l'illustre la Figure 55, l'écart à l'équilibre que représente le précédent rapport est d'une part invariant avec la diminution du temps de séjour (dans la limite prospectée d'un temps de séjour supérieur à 0,5 s) et d'autre part proche de l'unité pour les 3 réactions. Ces deux indicateurs attestent donc de l'applicabilité de l'hypothèse de système réactionnel instantanément à l'équilibre thermodynamique.

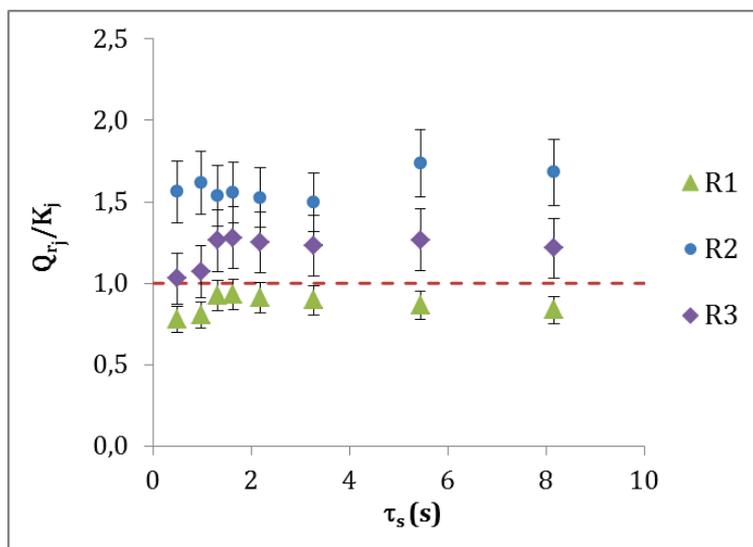


Figure 55 – Écart à l'équilibre thermodynamique du système réactionnel en fonction de son temps de séjour dans le réacteur à lit fixe

Cependant, il convient de noter que le mélange issu du lit fixe donne des quotients de réaction légèrement différents de ceux attendus à l'équilibre. Il existe plusieurs raisons pouvant expliquer cette déviation ; à titre d'exemple, il est possible de citer une incertitude sur les données thermodynamiques utilisées pour le calcul de la constante d'équilibre théorique, un problème de calorifugeage des tubes induisant des gradients de température ou encore d'erreur de mesure. Dans le cas présent, une sensibilité à ce dernier point n'est pas à exclure du fait des déviations systématiques et de grande amplitude observées sur les mesures de compositions en eaux (H_2O et D_2O). Celles-ci sont rapportées dans le Tableau 24, donnant pour chaque essai la répartition des composants du mélange réactionnel dans le courant de sortie ainsi que les écarts relatifs E entre les compositions mesurées et celles attendues par la thermodynamique (données en dernière ligne). Ces déviations peuvent s'expliquer par le fait que ces molécules polaires sont en forte interaction avec l'acier inoxydable constituant la ligne de prélèvement entre la sortie du lit fixe et le détecteur du spectromètre de masse. L'eau adsorbée à la surface des tuyauteries va donc se désorber au cours des essais (suite à une variation des pressions partielles en eaux dans l'échantillon prélevé) conduisant à un phénomène usuellement nommé « effet mémoire ». Les quantités d'eaux mesurées sont alors supérieures à celles attendues.

N° essai	τ_s	y_{H_2}		y_{HD}		y_{D_2}		y_{H_2O}		y_{HDO}		y_{D_2O}	
		Mesure	E(%)	Mesure	E(%)								
E26	0,5	$3,19 \cdot 10^{-3}$	7 %	$4,69 \cdot 10^{-3}$	-2 %	$1,93 \cdot 10^{-3}$	-3 %	$2,25 \cdot 10^{-3}$	25 %	$4,05 \cdot 10^{-3}$	-22 %	$2,86 \cdot 10^{-3}$	2 %
E28	1,0	$3,13 \cdot 10^{-3}$	5 %	$4,75 \cdot 10^{-3}$	-1 %	$1,93 \cdot 10^{-3}$	-4 %	$2,28 \cdot 10^{-3}$	26 %	$4,06 \cdot 10^{-3}$	-22 %	$2,83 \cdot 10^{-3}$	1 %
E9	1,3	$3,17 \cdot 10^{-3}$	6 %	$5,42 \cdot 10^{-3}$	13 %	$1,91 \cdot 10^{-3}$	-5 %	$2,33 \cdot 10^{-3}$	29 %	$4,57 \cdot 10^{-3}$	-12 %	$2,90 \cdot 10^{-3}$	4 %
E12	1,6	$3,15 \cdot 10^{-3}$	5 %	$5,44 \cdot 10^{-3}$	13 %	$1,90 \cdot 10^{-3}$	-5 %	$2,32 \cdot 10^{-3}$	29 %	$4,61 \cdot 10^{-3}$	-11 %	$2,88 \cdot 10^{-3}$	3 %
E11	2,2	$3,19 \cdot 10^{-3}$	6 %	$5,41 \cdot 10^{-3}$	12 %	$1,90 \cdot 10^{-3}$	-5 %	$2,31 \cdot 10^{-3}$	28 %	$4,60 \cdot 10^{-3}$	-11 %	$2,89 \cdot 10^{-3}$	3 %
E10	3,3	$3,22 \cdot 10^{-3}$	7 %	$5,38 \cdot 10^{-3}$	13 %	$1,90 \cdot 10^{-3}$	-5 %	$2,29 \cdot 10^{-3}$	27 %	$4,60 \cdot 10^{-3}$	-11 %	$2,91 \cdot 10^{-3}$	4 %
E15	5,4	$3,12 \cdot 10^{-3}$	4 %	$5,43 \cdot 10^{-3}$	12 %	$1,94 \cdot 10^{-3}$	-3 %	$2,48 \cdot 10^{-3}$	37 %	$4,36 \cdot 10^{-3}$	-16 %	$2,97 \cdot 10^{-3}$	6 %
E14	8,2	$3,17 \cdot 10^{-3}$	6 %	$5,38 \cdot 10^{-3}$	13 %	$1,95 \cdot 10^{-3}$	-2 %	$2,47 \cdot 10^{-3}$	37 %	$4,35 \cdot 10^{-3}$	-16 %	$2,99 \cdot 10^{-3}$	7 %
Thermo		$2,99 \cdot 10^{-3}$		$4,80 \cdot 10^{-3}$		$2,00 \cdot 10^{-3}$		$1,80 \cdot 10^{-3}$		$5,20 \cdot 10^{-3}$		$2,80 \cdot 10^{-3}$	

Tableau 24 – Évolution de la composition du courant sortant du lit fixe en fonction du temps de séjour

Cette série d'essais a démontré la capacité du catalyseur à accomplir la conversion de l'eau lourde par échange isotopique avec le diprotium. Malgré les écarts constatés, l'état d'équilibre thermodynamique du milieu réactionnel peut être considéré comme atteint.

IV. A. 3. Analyse de sensibilité sur la composition du mélange réactionnel

Les essais précédents ayant été effectués dans des conditions stœchiométriques, le présent paragraphe va s'intéresser à la variation du rapport D_2O/H_2 dans le courant alimentant le réacteur. Pour ce faire, le lit fixe est percolé avec le mélange réactionnel maintenu à 370 °C et à la pression atmosphérique. Les débits d'eau lourde et de diazote sont maintenus constants respectivement à 90 mg.h⁻¹ et 180 NmL.min⁻¹. Le débit d'alimentation en dihydrogène a alors été ajusté entre 0,7 et 18 NmL.min⁻¹. Le débit de diazote n'a pas été ajusté pour maintenir un débit d'alimentation constant car le paragraphe précédent a mis en avant le fait que le banc d'essais n'est pas suffisamment sensible pour capter des variations de compositions sur de si faibles variations de temps de séjour.

Les résultats de ces essais sont confrontés aux résultats de simulations sur la Figure 56 sous la forme d'un diagramme de parité représentant les compositions moyennes calculées par simulations et les compositions mesurées en sortie du réacteur pour différents rapports D_2O/H_2 dans le courant d'alimentation différents compris entre 0,42 et 10,7.

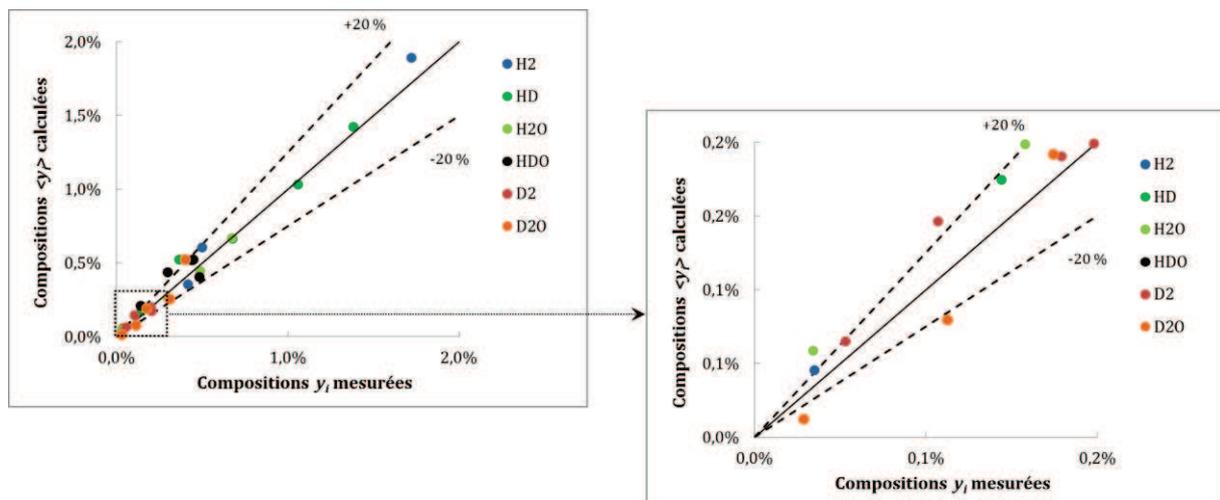


Figure 56 – Diagramme de parité de l'évolution des compositions en sortie du réacteur pour des rapports D_2O/H_2 en entrée du réacteur compris entre 0,42 et 10,7

Les simulations ayant été effectuées en deux dimensions, le profil radial de composition a été intégré sur la frontière de sortie du réacteur selon la relation suivante :

$$\langle y_i \rangle = \frac{1}{\frac{\pi d_t^2}{4} \int_0^{d_t/2} y_i 2\pi r dr} = \frac{8}{d_t^2} \int_0^{d_t/2} y_i r dr \quad (IV-9)$$

Ces résultats mettent en évidence une bonne adéquation entre les données mesurées et les solutions des simulations effectuées avec le modèle simplifié. Les points sont relativement bien distribués de part et d'autre de la bissectrice du diagramme de parité. Ceci valide donc la qualité des données thermodynamiques utilisées pour le paramétrage du modèle ainsi que la représentativité des réactions d'échange isotopique choisies.

Ce même diagramme fait cependant apparaître que, du fait des incertitudes de mesures, les points sont significativement dispersés. De plus, les écarts mesures-modèle croissent avec la diminution des teneurs en espèces. Ceci apparaît nettement sur l'évolution de la composition en eau lourde pour laquelle les simulations ont tendance, comme précédemment, à sous-estimer de plus 20 % les mesures dès lors que sa teneur devient inférieure à 0,1 %.

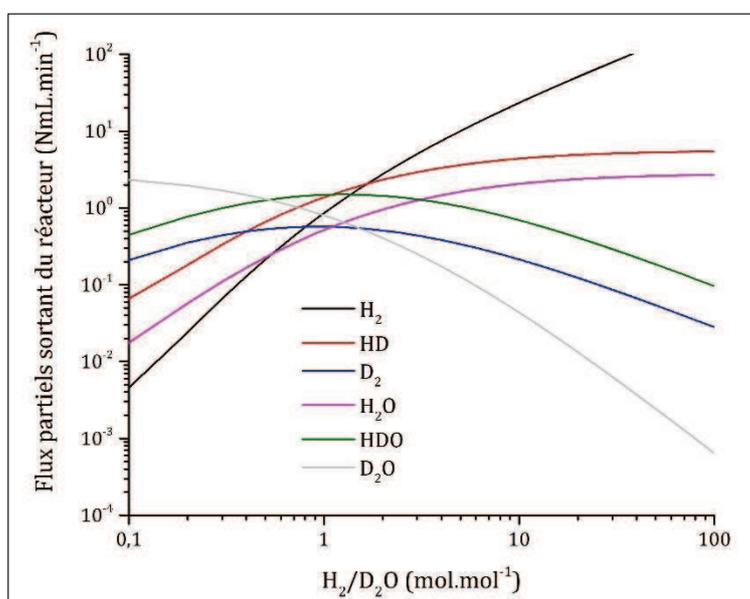


Figure 57 – Évolution des flux molaires de chacun des composés du mélange réactionnel sortant du lit fixe à 370 °C en fonction du rapport H_2/D_2O à l'entrée du réacteur

Le dernier fait intéressant à relever est mis en avant sur la Figure 57 sur laquelle sont représentés les flux molaires des espèces quittant le lit fixe en fonction du rapport molaire des réactifs entrant. Il concerne la présence d'une composition maximale en D_2 pour un mélange réactionnel entrant en légère sur-stœchiométrie en H_2 . A première vue, ceci pourrait présenter un avantage dans le cas du RCM dans la mesure où maximiser la composition en ce produit de réaction perméant tendra à accroître la densité de flux de perméation, améliorant ainsi ses performances. Cependant, il faut également noter que ce rapport de réactifs influence la répartition des autres produits de réaction et notamment des eaux. A ce titre, il apparaît que la sur-stœchiométrie en H_2 favorise la conversion de l'eau lourde en eau légère mais que cette dernière ne devient majoritaire devant l'HDO (intersection des courbes rose et verte sur la figure 57) qu'à partir d'un rapport H_2/D_2O supérieur à 3,2 (à 370 °C). Ainsi, un rapport H_2/D_2O élevé garanti une bonne mobilisation du deutérium sous la forme HD ou D_2 . Par voie de conséquence, le taux de récupération du deutérium dans le RCM sera *a priori* d'autant plus élevé que la sur-stœchiométrie en H_2 est importante.

Après avoir étudié l'influence de la variation du temps de séjour dans le réacteur ainsi que la composition du mélange réactionnel, le dernier paramètre à prospecter est la température du réacteur.

IV. A. 4. Analyse de sensibilité sur la température du mélange réactionnel

Le paragraphe IV. A. 2 ayant mis en évidence l'état d'équilibre thermodynamique du mélange réactionnel sortant du réacteur, la Figure 58 confirme son établissement sur toute la plage de température prospectée (i.e. entre 300 °C et 400 °C). En effet, les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus en percolant le lit fixe du réacteur avec un mélange équimolaire H_2/D_2O dilué à 98 %_{mol.} dans du diazote pour des temps de séjours moyens compris entre 1 s et 3 s. Comme l'illustre le diagramme de parité rapporté en Figure 58, il existe une bonne adéquation entre les données mesurées et calculées. Pour les raisons exposées précédemment, les écarts les plus marqués concernent les teneurs en eau.

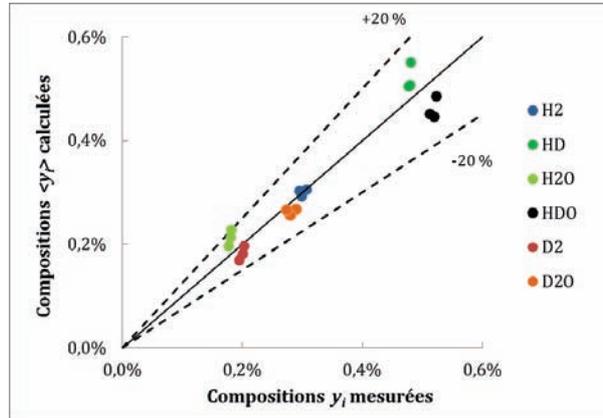


Figure 58 – Diagramme de parité de l'évolution des compositions en sortie du réacteur pour des températures comprises entre 320 °C et 400 °C

Comme l'illustrent la Figure 59, sur laquelle sont représentés les flux partiels de chacune des espèces calculés en sortie du réacteur, et la Figure 60, représentant l'évolution des constantes d'équilibre des réactions R1 à R3, la thermodynamique du système est favorable à la consommation de D_2O . La constante d'équilibre de la réaction R1 est supérieure à l'unité et croît avec la température diminuant ainsi la teneur en eau lourde dans le courant sortant du réacteur. Le binaire réactionnel entrant étant équimolaire, l'isotopologue de l'eau prépondérant en sortie du réacteur est l'HD0 et la variation de température ne peut pas changer cette tendance (le paragraphe précédent a montré que l'eau légère devient majoritaire pour des rapports H_2/D_2O supérieurs à 3,2). En effet, malgré le fait que l'accroissement de température favorise la consommation d'HD0 par la réaction R2, cette dernière ne suffit pas à compenser la quantité supplémentaire produite par la réaction R1.

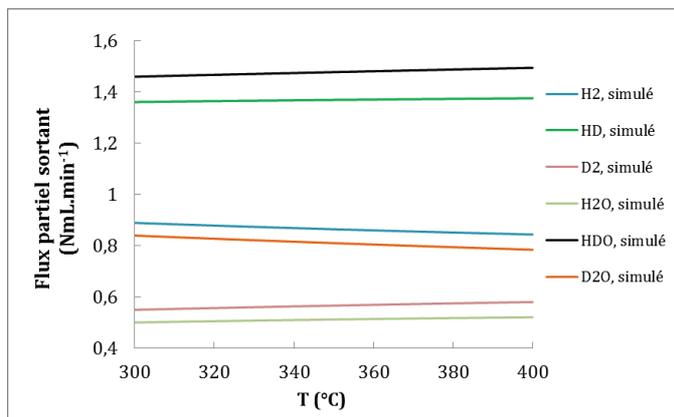


Figure 59 – Évolution des flux partiels simulés en sortie de réacteur en fonction de la température pour un débit entrant de 285 NmL.min⁻¹ d'un mélange équimolaire D_2O/H_2 dilué à 98 %_{mol.} dans du diazote

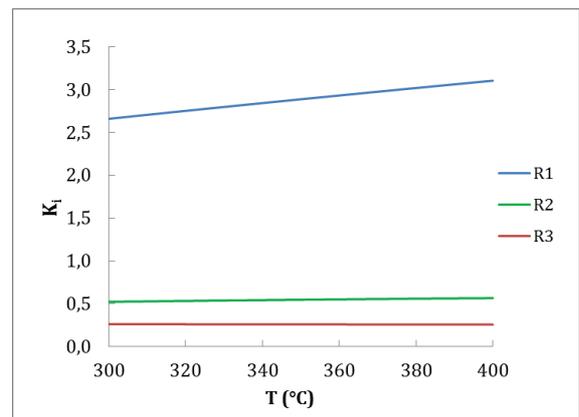


Figure 60 – Évolution des constantes d'équilibre des 3 réactions d'échanges isotopiques R1 à R3 en fonction de la température

Bien que cette analyse représente un intérêt quant au comportement thermodynamique du système réactionnel, il faut souligner le fait que, d'un point de vue quantitatif, ces variations restent faibles. En effet,

entre 300 °C et 400 °C, les débits partiels d'H₂ et de D₂O diminuent respectivement de 5 % et 7 % alors que ceux de l'HD, de l'HDO, de l'H₂O et du D₂ croissent respectivement de 1,1 %, 2,3 %, 3,9 % et 5,2 %. Ces amplitudes de variations limitées sont caractéristiques des réactions d'échange isotopique dont les constantes d'équilibre évoluent peu avec la température (cf. Figure 60). Ceci est principalement lié au fait que les enthalpies de réactions (contribuant au calcul des enthalpies libres de réactions) sont très modérées (de l'ordre du kJ.mol⁻¹). Ceci est dû au fait que la permutation isotopique induit des ruptures et des créations de liaisons de natures et d'énergies sensiblement identiques (e.g. les énergies des liaisons H-H, H-D et D-D sont respectivement de 436 kJ.mol⁻¹, 439 kJ.mol⁻¹ et 443 kJ.mol⁻¹ [158] à 25 °C). Le Tableau 25 compare ces enthalpies de réactions, à 350 °C, à celle de la réaction d'oxydation du diprotium (Les données utilisées pour estimer ces propriétés (par la méthode décrite au paragraphe III. D. 2) sont issues de la base DIPPR [148]), connue pour être très exothermique et quasi-totale.

Réaction	$\Delta_r h^0$ (623K) (J.mol ⁻¹)
R1	5 030
R2	2 605
R3	-645
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-244 960

Tableau 25 – Propriétés thermodynamiques des réactions à 623 K

Ces faibles enthalpies de réactions couplées au fait que les quantités de réactifs mises en œuvre dans le cadre de cette étude sont très faibles et systématiquement dilués à plus de 90 % permettent de négliger les chaleurs de réactions ce qui étaye donc l'hypothèse d'isothermicité du réacteur.

Au terme de cette analyse thermodynamique du système réactionnel D₂O-H₂, il apparaît que deux paramètres permettent d'influencer la distribution des espèces dans le courant de sortie :

- les teneurs relatives des réactifs : l'excès de dihydrogène permet d'une part d'accroître la conversion de l'eau lourde mais également de modifier la répartition des espèces. Ainsi, à 320 °C, le D₂O non converti reste l'isotopologue de l'eau majoritaire dans l'effluent jusqu'à un rapport H₂/D₂O = 0,5. A partir de cette valeur l'HDO devient prédominant alors qu'un rapport H₂/D₂O supérieur à 3,2 verra l'eau légère devenir le produit majoritaire,
- la température ; même si sa variation ne permet pas de modifier la répartition des espèces dans le courant de sortie du réacteur (i.e. les courbes représentant l'évolution des constantes d'équilibre en fonction de la température ne présentent pas de points d'intersection), son accroissement est favorable à la consommation du D₂O.

Ainsi, un réacteur convertira d'autant mieux l'eau lourde qu'il fonctionne à haute température et à forte sur-stœchiométrie en diprotium. Néanmoins, dans un RCM, l'alimentation de ce dernier est progressive tout au long de la membrane. Il est donc à présent nécessaire de s'intéresser aux échanges transmembranaires des isotopologues du dihydrogène et tout particulièrement dans des conditions pour lesquelles la phase gazeuse contient des espèces non perméantes.

IV.B. Les échanges transmembranaires

Le paragraphe précédent a mis en évidence l'influence du ratio des réactifs sur les performances réactionnelles. Or, dans un RCM, l'alimentation du dihydrogène est distribuée sur la surface de perméation disponible. Ainsi, une connaissance des champs de propriétés dans le tube et la calandre du RCM ne pourra se faire sans la détermination des profils axiaux de densités de flux de perméation.

Lors du processus de qualification du mécanisme de perméation présenté au paragraphe II. A. 2, les échanges transmembranaires ont été étudiés pour des phases gazeuses ne contenant que des isotopologues du dihydrogène. Le présent paragraphe se propose, après analyse de l'hydraulique du lit fixe de particules, d'investiguer l'influence du transfert d'espèces perméantes dans un milieu multi-constituants en diluant le courant d'alimentation avec une espèce non perméante, le diazote.

IV. B. 1. Analyse de la distribution des temps de séjours dans le tube du RCM

La méthode décrite au paragraphe IV. A. 1. a) a été appliquée au RCM afin d'étudier l'effet dispersif du lit fixe contenu dans le tube. Cependant, afin d'éviter tout risque d'oxydation de la membrane en alliage palladium-argent, qui aurait pour effet de diminuer la perméabilité de celle-ci aux isotopes de l'hydrogène par blocage des sites d'adsorption, l'hélium a été utilisé comme traceur. Un essai a été conduit à 1 bar(a), 390 °C et un débit d'alimentation du tube du réacteur de 50 NmL.min⁻¹. La distribution des temps de séjour des 4,6.10⁻⁴ mol d'hélium injectées par une impulsion est représentée graphiquement sur la Figure 61

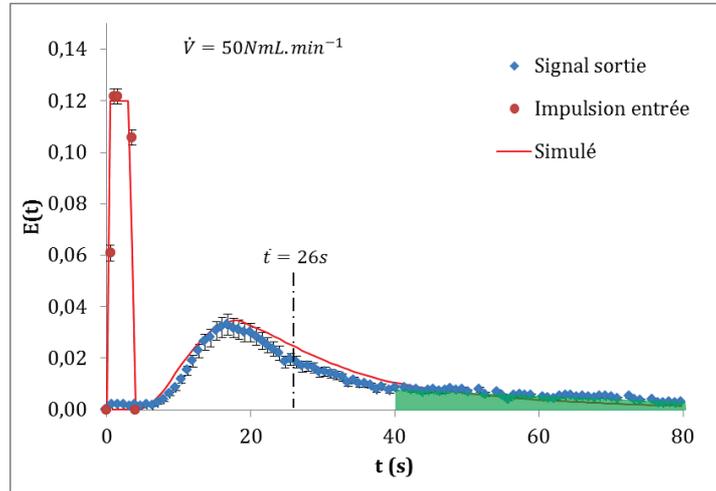
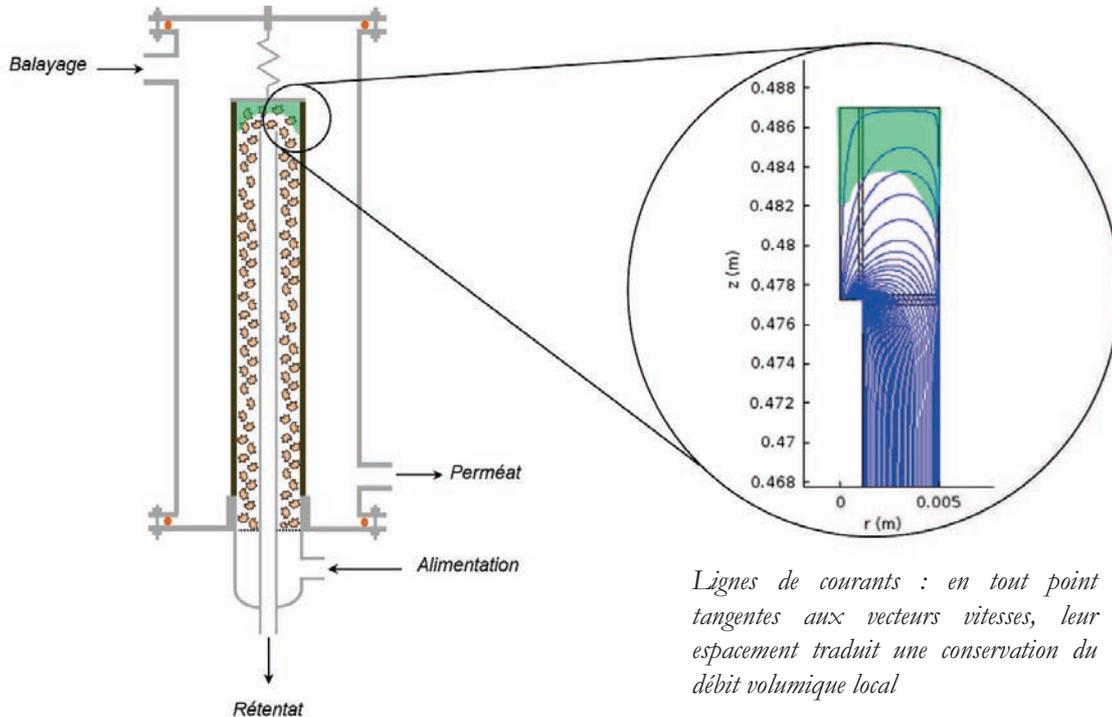


Figure 61 – Comparaison des distributions des temps de séjour mesurée et calculée dans le tube du RCM

Celle-ci met clairement en évidence la présence d'une mauvaise distribution induite par la présence de volumes morts. En effet, la distribution des temps de séjour n'est pas centrée sur le temps de séjour moyen (matérialisé à 26 s sur la Figure 61) ce qui est caractéristique d'une modification de la prédominance du mécanisme de transport du traceur. L'advection assurant le transport inertiel du traceur dans toute la section droite du tube du RCM laisse place à la diffusion des volumes de fluide stagnant schématiquement représentés en vert sur la Figure 62.



Lignes de courants : en tout point tangentes aux vecteurs vitesses, leur espacement traduit une conservation du débit volumique local

Figure 62 – Zones de fluide stagnant et lignes de courants dans le tube du RCM

La Figure 62 montre que le rapprochement des lignes de courants en proximité de l'entrée de la tubulure de soutirage du rétentat est représentatif d'une accélération locale de la vitesse du fluide qu'il est impossible de représenter par un modèle piston. Ce phénomène génère alors une zone dans laquelle le taux de renouvellement du fluide est moins important représenté par un espacement des lignes de courants.

Les résultats de simulation présentés sur la Figure 61 montrant la capacité du modèle à rendre compte de l'hydrodynamique du tube du RCM de manière fidèle, il est à présent temps de s'intéresser à l'étude de la perméation en milieu dilué.

IV. B. 2. Le perméation en milieu dilué : le phénomène de polarisation de concentration

Les mesures de perméabilité de la membrane effectuées au paragraphe II. A. 3, ont permis d'identifier que le mécanisme de perméation suivait une loi (idéale) de Richardson exprimant la densité de flux de perméation par la relation (I-31). Les pressions partielles locales (nécessaires à sa détermination) ne pouvant être mesurées expérimentalement, la stratégie adoptée avait été de n'utiliser qu'un seul des isotopologues du dihydrogène pur par essai. De cette manière, la densité de flux de perméation restait constante tout au long de la membrane et la connaissance de la pression totale des courants sortants était suffisante pour en déterminer la valeur.

Au cours de ce paragraphe, le diprotium est dilué avec du diazote dans le courant d'alimentation afin d'induire un profil de pression partielle dans le tube. Le débit de balayage étant maintenu nul, il est alors possible d'estimer la densité de flux de perméation moyenne au travers du débit du perméat ($\dot{N}^{perméat}$) :

$$\overline{j}_{H_2}^{perm} = \frac{\dot{N}^{perméat}}{\mathcal{A}_{memb}} \quad (IV-10)$$

La Figure 63 rapporte son évolution en fonction de la variation du débit d'alimentation constitué d'un mélange N_2-H_2 à 50%_{mol}. Il apparaît que le diprotium permée d'autant plus que le débit d'alimentation croît. De plus, les valeurs calculées sont en accord avec les valeurs mesurées. Pour effectuer cette comparaison, les profils axiaux de densité de flux de perméation calculés ont été intégrés sur la longueur de la membrane.

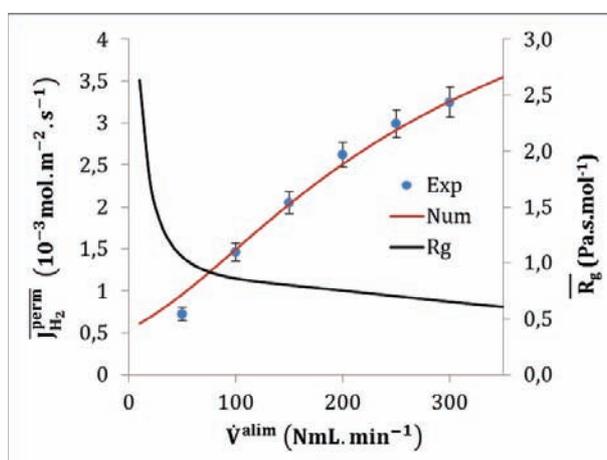


Figure 63 – Influence du débit d'alimentation sur la perméation du diprotium à $T=370$ °C, $P^{ret} = 2$ bar(a), $P^{perm} = 0,5$ bar(a) et $y_{H_2,alim} = 50$ %_{mol}.

Ainsi, il apparaît que le diazote, espèce non perméante, induit une résistance au transfert radial du diprotium. En effet, le gradient radial de pression partielle qui va s'opérer suite à la déplétion en H_2 en proche paroi de la membrane, va générer un flux diffusif d'autant moins important que le débit d'alimentation va croître. Afin de mieux rendre compte de cette résistance au transfert en phase gazeuse, une quantification est proposée par construction d'un paramètre \overline{R}_g représentant la moyenne du rapport entre la différence de potentiel d'échange radial en phase gazeuse et le flux radial de diprotium en tout point du lit fixe. Ce paramètre se définit donc selon la relation suivante :

$$\overline{R_g} = \frac{1}{L_{memb}} \int_0^{L_{memb}} \frac{P_{H_2}^{tube} \Big|_{r=d_{sout}/2} - P_{H_2}^{tube} \Big|_{r=d_{memb}/2}}{\int_{d_{sout}/2}^{d_{memb}/2} \dot{N}_{H_2} 2\pi r dr dz} dz \quad (IV-11)$$

La Figure 63 illustre bien le fait que cette résistance chute de manière significative jusqu'à un débit de 50 NmL.min⁻¹ signifiant donc qu'aux faibles débits, la diffusion des molécules de diprotium au sein du diazote devient rédhibitoire pour les performances de la membrane. Ce phénomène, connu sous le nom de polarisation de concentration, se manifeste également lors de la variation de la teneur en espèce perméante dans le courant d'alimentation. Pour le mettre en évidence, des essais ont été menés à débit en diprotium constant et composition de l'alimentation variable (par ajustement du débit de diazote) ; ainsi, le nombre de moles de diprotium injecté reste constant. Comme l'illustre la Figure 64, sur laquelle est représentée l'évolution de la pression partielle du diprotium dans le rétentat en fonction de sa teneur dans le courant d'alimentation, il existe une valeur seuil de teneur de l'alimentation (dans ces conditions 18 %_{mol}) pour laquelle la pression partielle du rétentat n'est plus en équilibre avec celle du perméat. Ceci signifie donc, comme l'illustrent les profils axiaux de densités de flux de perméation de la Figure 65, qu'au-delà de cette valeur, le diazote offre une résistance au transfert en phase gazeuse lié à l'accumulation des molécules non perméantes en proche paroi de la membrane. Ceci induit donc, à une même position, une densité de flux de perméation plus importante. La polarisation de concentration croît donc avec l'augmentation de la teneur en espèce perméante dans le courant d'alimentation et ceci est dû au fait qu'avec l'augmentation des flux transmembranaires, les mouvements d'ensemble ont tendance à advecter le diazote vers la membrane.

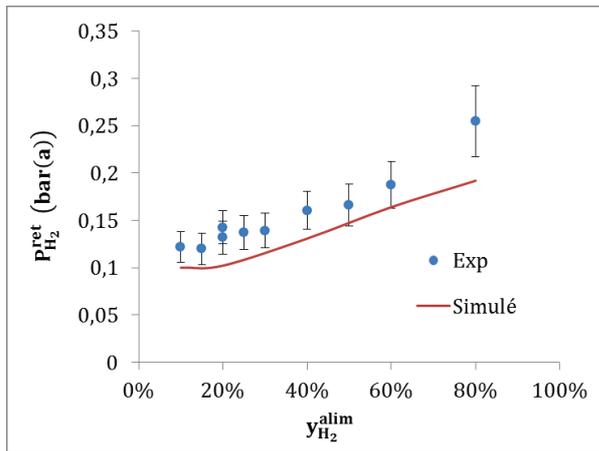


Figure 64 – Comparaison des évolutions expérimentales et simulées de la pression partielle dans le rétentat du RCM en fonction de la teneur en diprotium dans l'alimentation à $T=370$ °C, $P^{ret}=2$ bar(a), $P^{perm}=0,1$ bar(a) et $\dot{V}_{H_2}^{alim}=75$ NmL.min⁻¹

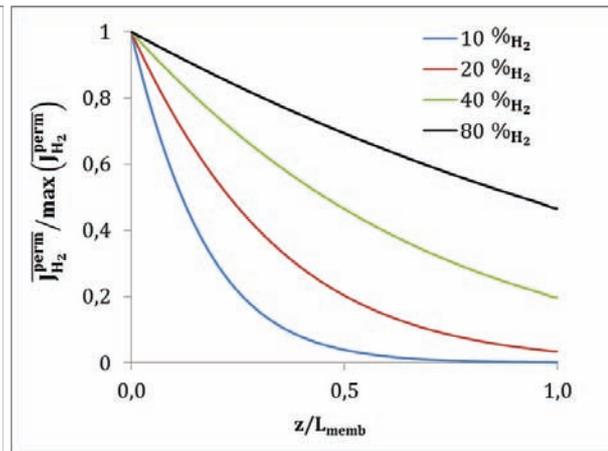


Figure 65 – Profils axiaux de densité de flux de perméation réduite simulés pour différentes teneur en diprotium dans l'alimentation à $T=370$ °C, $P^{ret}=2$ bar(a), $P^{perm}=0,1$ bar(a) et $\dot{V}_{H_2}^{alim}=75$ NmL.min⁻¹

La représentation de ce phénomène justifie pleinement le choix d'un modèle bidimensionnel. En effet, l'utilisation d'un modèle 1D est envisageable mais demande le couplage avec un modèle de film afin de représenter le transfert de matière radial entre espèce perméante et non perméante. L'inconvénient d'une telle approche est que les coefficients de transferts de matière doivent être estimés de manière empirique même si quelques tentatives de généralisation ont été rapportées mais se limitant à un domaine de fonctionnement restreint [102] [159]. Un modèle basé sur l'hydrodynamique du RCM permet ainsi de s'abstenir de cette dépendance à la géométrie du module [160].

Au terme de cette analyse, il apparaît que le modèle proposé est à même de rendre compte des propriétés de perméation de la membrane à la fois en termes d'interactions molécule/membrane mais également molécule/molécule en phase gazeuse. Il permet ainsi de quantifier la limitation à la perméation transmembranaire induite par les espèces non perméantes. Il a cependant été identifié que cette dernière ne devenait significative que pour des débits relativement faibles (i.e. inférieurs à 50 NmL.min⁻¹) et pour des rapports espèces perméantes/non-perméantes supérieurs à une vingtaine de pourcents molaires. Les

capacités du modèle à représenter les propriétés de conversion et de perméation ayant été qualifiées séparément, il est à présent nécessaire d'analyser la représentativité du couplage.

IV.C. Le couplage réaction-perméation

Afin de valider la capacité du modèle à rendre compte des performances du RCM, autrement dit, du couplage entre le transport réactif au sein du lit fixe et le transport transmembranaire des isotopologues du dihydrogène, des analyses de sensibilités ont été effectuées par simulation et les résultats comparés avec les analyses de sensibilités les plus représentatives rapportées en partie II.B, à savoir l'influence :

- de la teneur en D_2O dans le courant d'alimentation ;
- du débit d'alimentation ;
- de la dilution du courant de balayage par un gaz inerte.

IV.C.1. Sensibilité à la variation de la teneur en D_2O dans le courant d'alimentation

L'eau lourde est le polluant principal à éliminer dans cette étude. Il est donc tout naturel de s'intéresser à l'évolution des performances du RCM lorsque sa teneur dans l'effluent à traiter varie. Lors de l'étude paramétrique menée sur le pilote RCM-D1 (cf. §II. B. 4), un comportement singulier avait été constaté sur l'évolution du facteur de dédeutération. En effet, comme l'illustre la Figure 66, ce paramètre, le plus représentatif de l'efficacité du RCM, présente un maximum à $y_{D_2O}^{alim} = 1,2 \text{ \%}_{mol.}$ à $T=320 \text{ °C}$, sous des pressions du rétentat et du perméat de $P^{ret} = 2,9 \text{ bar(a)}$, et $P^{perm} = 0,5 \text{ bar(a)}$ respectivement et pour un débit d'alimentation de $\dot{V}_{N_2}^{alim} = 100 \text{ NmL.NmL}^{-1}$. Même si la seconde partie de courbe n'a rien de surprenant, la partie croissante a cela d'inhabituel qu'elle montre que le RCM fonctionne d'autant mieux que la quantité de polluant introduite augmente !

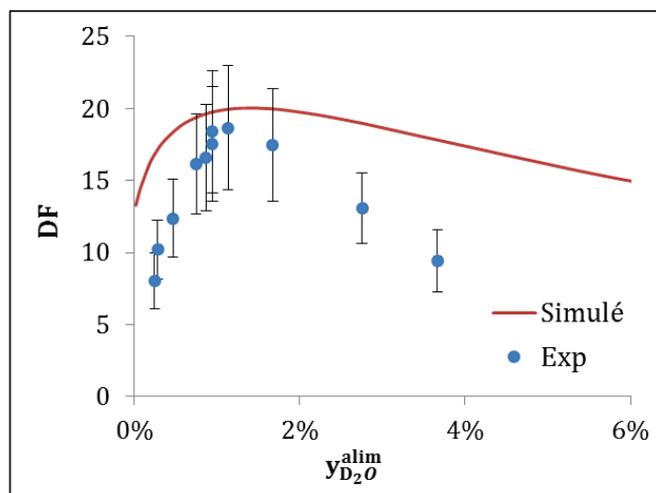


Figure 66 - Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en D_2O dans l'alimentation à $T=320 \text{ °C}$, $P^{ret} = 2,9 \text{ bar(a)}$, $P^{perm} = 0,5 \text{ bar(a)}$ et $\dot{V}_{N_2}^{alim} = 100 \text{ NmL.min}^{-1}$

Ce comportement, fidèlement rapporté par les résultats de simulations autant en termes qualitatifs que quantitatifs (erreur sur la composition optimale de l'alimentation inférieure à $0,3 \text{ \%}_{mol.}$) s'explique par l'évolution de la répartition des espèces contenant du deutérium. En effet, ceci est mis en avant sur la Figure 67, sur laquelle sont reportées les valeurs expérimentales (mesures ponctuelles représentées par des « bâtons ») et simulées (représentées sous formes d'aires) de la répartition relative du deutérium total injecté en fonction des espèces deutérées contenues dans le rétentat. Tout d'abord, il est important de constater que la plupart du deutérium contenu dans le rétentat est porté par l'hydrure de deutérium (HD). Ceci est lié à la différence de pression modérée imposée au cours des essais (conditionnée, pour rappel, par les contraintes mécaniques tolérées par la membrane). Ainsi, pour les faibles teneurs en eau lourde dans le courant d'alimentation (i.e. inférieures à la composition optimale), un accroissement s'accompagne d'une diminution de la teneur en deutérium d'hydrogène dans le rétentat. Ceci s'explique par le fait que cette

dernière est produite en quantité plus importante. En effet, les profils axiaux de composition en HD, reportés sur la Figure 68, laissent apparaître un pic (correspondant à une zone de réactivité maximale) dont l'amplitude croît avec la teneur en D₂O dans l'alimentation. Il en résulte donc un accroissement du flux de perméation transmembranaire du fait de l'augmentation de la pression partielle en HD dans le tube.

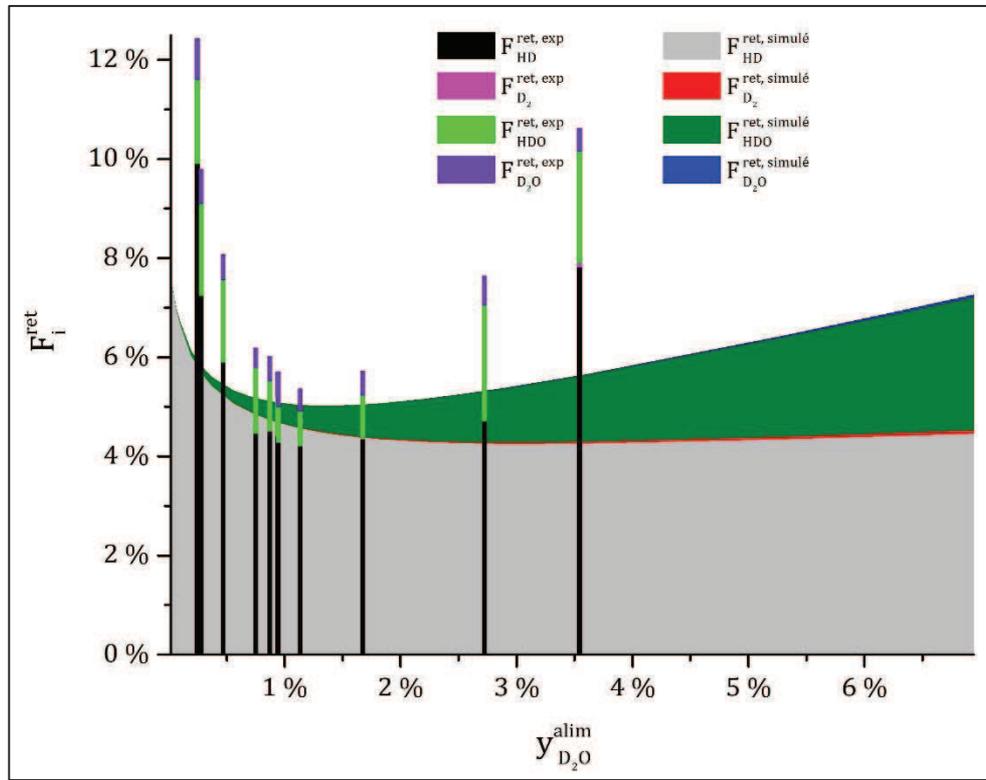


Figure 67 - Évolution de la répartition relative du deutérium expérimentale (bâtons) et simulée (aires) en fonction des espèces moléculaires contenues dans le rétentat à $T=320$ °C, $P^{ret}=2,9$ bar(a), $P^{perm}=0,5$ bar(a) et $\dot{V}_{N_2}^{alim}=100$ NmL.min⁻¹

Ensuite, lorsque la teneur en vapeur d'eau lourde continue de croître dans le courant d'alimentation, la quantité de deutérium résiduelle contenue dans le rétentat se stabilise à une valeur proche de 5 % de la quantité totale introduite. Cette limitation est due à la fois à une stabilisation de l'efficacité de la perméation du deutérure d'hydrogène mais également à un accroissement de la part liée à l'HDO non converti. Ce dernier est de plus responsable de l'augmentation du taux de récupération du deutérium dans le rétentat pour des valeurs supérieures à 2 %_{mol.} en vapeur d'eau lourde dans le courant d'alimentation. Cette diminution du taux de conversion en eau légère n'est cependant pas liée à un quelconque manque de catalyseur mais, comme il est représenté sur la Figure 69, à une modification drastique des rapports de réactifs locaux et notamment H₂/D₂O. En effet, outre l'accroissement inhérent à l'ajout de D₂O, les perturbations induites sur les profils de concentrations limitent également la perméation du diprotium. Ces deux effets conjugués conduisent donc à une diminution du rapport H₂/D₂O en tout point du RCM à mesure que la quantité de D₂O injectée croît ce qui est, comme indiqué au paragraphe IV. A. 3, défavorable à la conversion des isotopologues deutérés de l'eau.

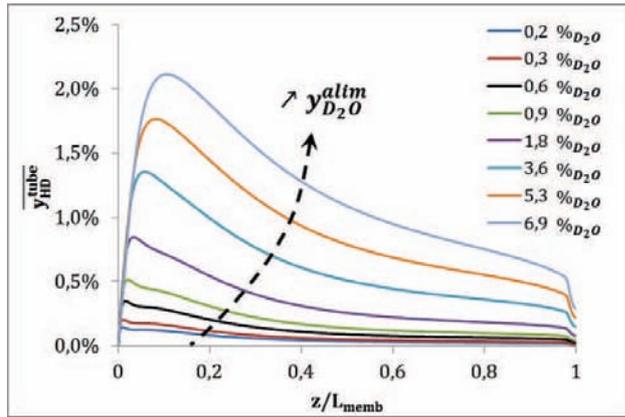


Figure 68 – Évolution des profils axiaux de teneur moyenne en deutérium d'hydrogène dans le tube du RCM en fonction de la teneur en D_2O dans l'alimentation à $T=320\text{ °C}$, $P_{ret}=2,9\text{ bar(a)}$, $P_{perm}=0,5\text{ bar(a)}$ et $\dot{V}_{N_2}^{alim}=100\text{ NmL.min}^{-1}$

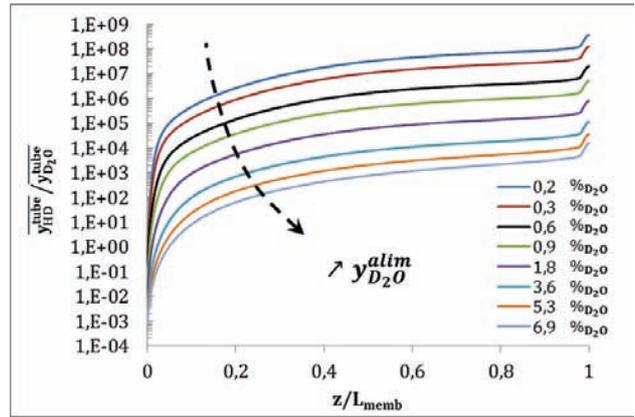


Figure 69 – Évolution des profils axiaux des rapports entre réactifs dans le tube du RCM en fonction de la teneur en D_2O dans l'alimentation à $T=320\text{ °C}$, $P_{ret}=2,9\text{ bar(a)}$, $P_{perm}=0,5\text{ bar(a)}$ et $\dot{V}_{N_2}^{alim}=100\text{ NmL.min}^{-1}$

Remarque : Du fait de la présence de profils radiaux de vitesse (induits par la présence de non idéalités dans la distribution des particules de catalyseur - cf. Figure 97), l'intégration radiale des champs de concentration (ayant permis de déterminer les profils axiaux de composition) a été pondérée par la vitesse superficielle en tout point du rayon du lit selon la relation (IV-11):

$$\overline{y_i^{tube}} = \int u \frac{C_i}{\sum_j C_j} \pi r dr / \int u \pi r dr \quad (IV-12)$$

Cette analyse est donc un parfait exemple de l'intensité du couplage existant entre les propriétés de conversion et de perméation du RCM à tel point qu'il est expérimentalement délicat de ne faire varier qu'un seul paramètre opératoire. En effet, dans le cas présent, l'étude portait sur la teneur en D_2O dans l'alimentation. Or, l'ajustement de la composition a été effectué par variation du débit partiel d'eau lourde, impliquant ainsi une modification des profils de vitesse dans le tube. Ces derniers, reportés sur la Figure 70, montrent une accélération progressive du fluide à mesure que de diprotium perméée au travers de la membrane. Ceci a donc pour effet d'accroître la contribution advective du flux tout au long du tube. Ceci explique donc le fait que, sur la Figure 68, le maximum de concentration en HD se déplace avec la quantité de D_2O injectée.

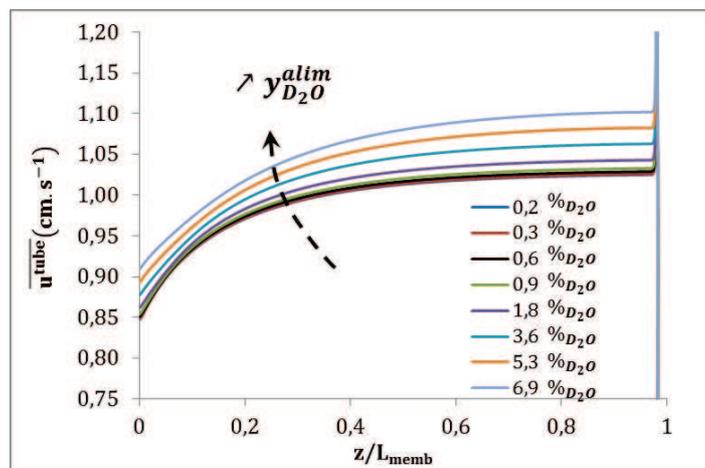


Figure 70 – Évolution des profils axiaux de vitesse moyenne dans le tube du RCM en fonction de la teneur en D_2O dans l'alimentation à $T=320\text{ °C}$, $P_{ret}=2,9\text{ bar(a)}$, $P_{perm}=0,5\text{ bar(a)}$ et $\dot{V}_{N_2}^{alim}=100\text{ NmL.min}^{-1}$

L'étude de l'influence de la teneur en polluant a révélé l'influence du temps de séjour dans le RCM. Il est donc tout naturel de se focaliser sur ce dernier dans le prochain paragraphe.

IV. C. 2. Sensibilité à la variation du débit du courant d'alimentation

Les essais de qualification des propriétés de conversion menés dans un réacteur à lit fixe n'avaient laissé apparaître aucune dépendance de la répartition des espèces aux variations de débit d'alimentation contrairement à ceux de perméation en milieu dilué menés dans le RCM. Le couplage, quant à lui, a mis en évidence que la diminution du temps de séjour avait pour effet de décroître de manière significative le facteur de dédeutération ce qui est, d'un point de vue qualitatif, fidèlement rapporté par le modèle (cf Figure 71).

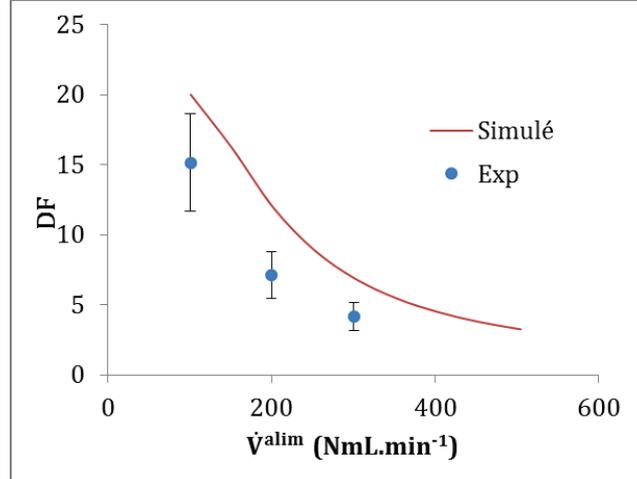


Figure 71 – Évolution du facteur de dédeutération en fonction du débit d'alimentation à $T=320$ °C, $P^{ret}=2,7$ bar(a), $P^{perm}=0,5$ bar(a) et $y_{D_2O}^{alim}=0,92$ %mol.

La raison de ce constat avancée au paragraphe II. B. 3 trouve sa démonstration sur la Figure 72 sur laquelle sont représentés les champs de pressions partielles en eau lourde dans le tube. Même si ceux-ci se focalisent sur les quatre premiers centimètres du lit fixe, ils suffisent à illustrer le fait que le volume de lit fixe nécessaire à la conversion d'une même quantité d'eau lourde croît de manière significative. Ceci est dû non pas au fait que le temps de contact avec le catalyseur diminue (car les réactions sont considérées à l'équilibre thermodynamique) mais au mélange entre le diprotium et l'eau lourde. En effet, le front de réaction de l'eau lourde se redresse à mesure que le débit d'alimentation croît signifiant ainsi que l'advection s'oppose au transfert radial du diprotium.

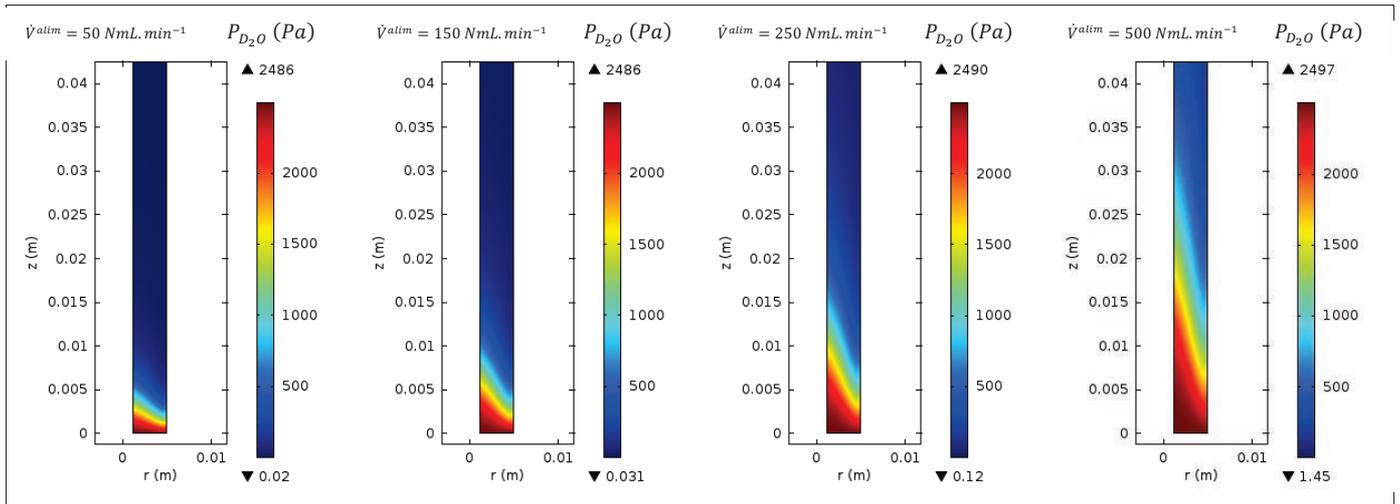


Figure 72 – Champs de pressions partielles en eau lourde pour différents des débits d'alimentation à $T=320$ °C, $P^{ret}=2,7$ bar(a), $P^{perm}=0,5$ bar(a) et $y_{D_2O}^{alim}=0,92$ %mol.

Cette expansion de la zone réactionnelle a pour effet de « retarder » la formation des produits, dont les perméants, et ainsi de défavoriser la récupération du deutérium au perméat. A titre indicatif, la Figure 73 donne l'évolution du champ de pression partielle en HD dans le tube en fonction du débit du courant d'alimentation. Il apparaît clairement que le pic de pression partielle de cette espèce intermédiaire se déplace vers la sortie du

lit fixe à mesure que le débit croît. Le corollaire est que l'intensité du pic croît également étant donné que la surface de membrane restant disponible à la perméation de cette espèce diminue.

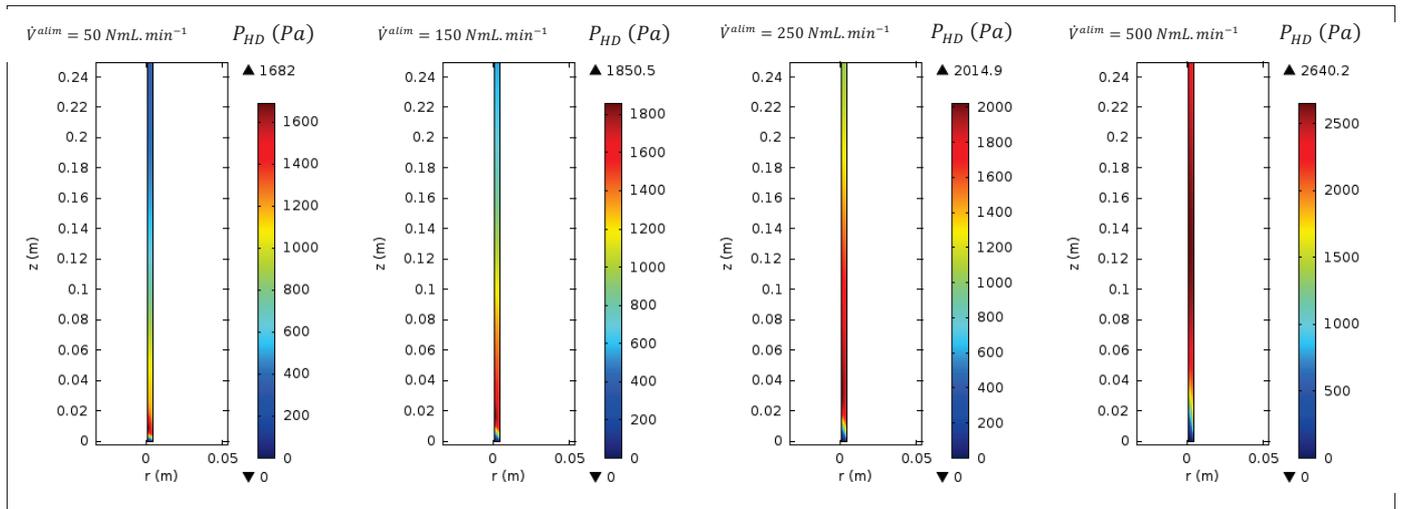


Figure 73 – Champs de pressions partielles en deutériure d'hydrogène pour différents débits d'alimentation à $T=320\text{ °C}$, $P_{ret}=2,7\text{ bar(a)}$, $P_{perm}=0,5\text{ bar(a)}$ et $y_{D_2O}^{alim}=0,92\text{ \%mol}$.

Comme dans l'analyse de sensibilité précédente, certaines valeurs calculées diffèrent des données mesurées. Ceci transparait notamment sur les valeurs du facteur de dédeutération et trouve son origine dans les écarts de compositions mesurées et calculées apparaissant sur la Figure 74.

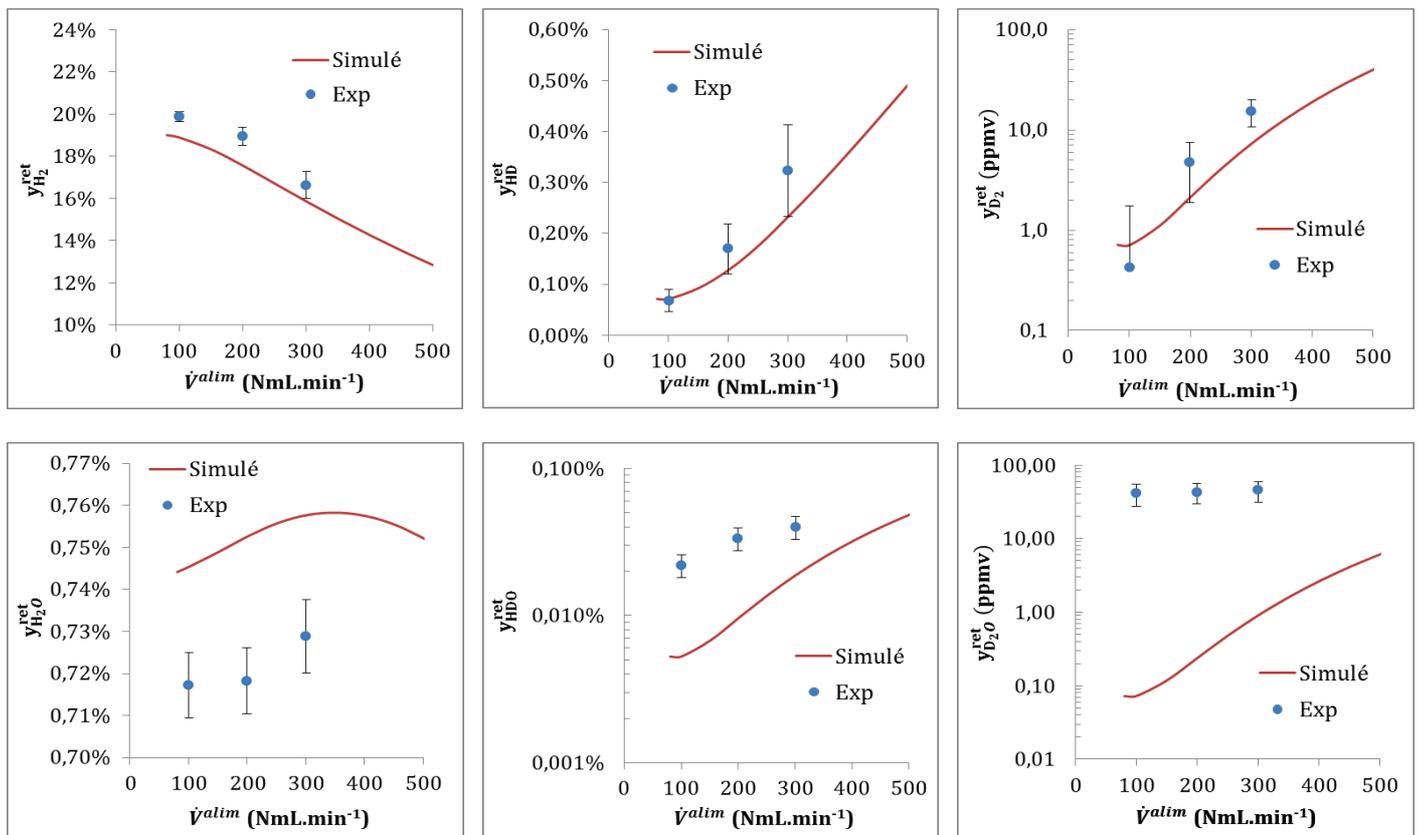


Figure 74 – Composition du rétentat pour différents des débits d'alimentation à $T=320\text{ °C}$, $P_{ret}=2,7\text{ bar(a)}$, $P_{perm}=0,5\text{ bar(a)}$ et $y_{D_2O}^{alim}=0,92\text{ \%mol}$.

Des 6 graphiques représentés sur la Figure 74 il ressort que les résultats de simulations sont en accord avec les données mesurées pour les valeurs de composition en isotopologues du dihydrogène mais présentent

des divergences pour les isotopologues de l'eau deutérée. Ceci ne doit cependant pas surprendre outre mesure car d'une part les valeurs rapportées sont faibles (de l'ordre de 40 ppmv mesuré pour 0,1 à 2 ppmv calculé) et d'autre part ces molécules fortement polaires sont connues pour induire un effet mémoire important lors d'analyses par spectrométrie de masse. Pour s'en affranchir, l'unique solution serait dédier un spectromètre de masse à chaque point de prélèvement et de s'assurer que la technologie de filtre quadupolaire serait capable de quantifier des compositions de l'ordre de la centaine de partie par billions d'eau lourde.

Comme il a été mis en avant précédemment, la plupart des essais ont été menés dans des conditions pour lesquelles la majorité du deutérium résiduel contenu dans le rétentat est portée par des espèces perméantes. Ainsi, il paraissait donc assez naturel de focaliser la dernière étude de sensibilité sur les échanges transmembranaires.

IV. C. 3. Sensibilité à la variation de la teneur en diazote dans le courant de balayage

Les caractéristiques mécaniques de la membrane ne permettent pas d'imposer des différences de pression transmembranaire supérieures à 2,5 bar (pour une surpression côté tube). Dans ces conditions, il est apparu que les performances étaient principalement limitées par le deutériure d'hydrogène résiduel contenu dans le rétentat. Afin de favoriser sa récupération dans le perméat, le gaz de balayage a été dilué avec du diazote afin de diminuer les pressions partielles dans la calandre. Comme l'illustre la Figure 75, une telle action a pour effet d'accroître les performances du RCM. Néanmoins, il apparaît clairement que les simulations ne rendent plus compte de cette amélioration pour des taux de dilution supérieurs à 30 %.

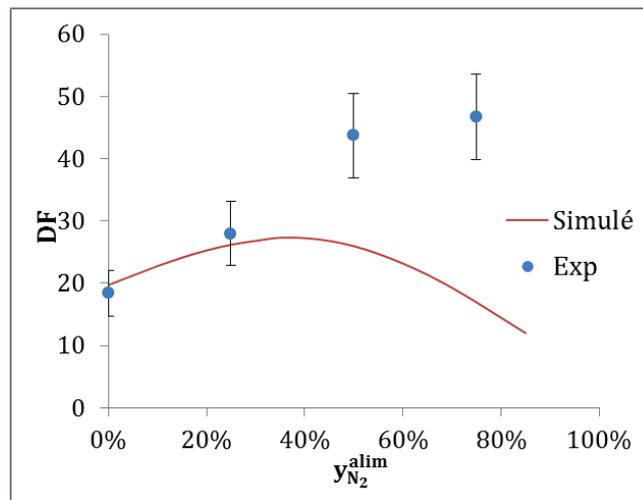


Figure 75 - Évolution du facteur de dédeutération en fonction de la teneur en diazote du gaz de balayage à $T=320\text{ °C}$, $P_{ret}=2,9\text{ bar}(a)$, $P_{perm}=0,5\text{ bar}(a)$, $\dot{V}^{alim} = \dot{V}^{balayage} = 100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $y_{D_2O}^{alim} = 0,92\text{ \%mol}$.

Après analyse des compositions des courants sortant, il apparaît que ce désaccord trouve son origine dans la représentation donnée par le modèle de la teneur en HD dans le rétentat. En effet, alors que le comportement des isotopologues de l'eau est fidèlement représenté sur la Figure 76 (dont la diminution de la teneur en eau légère au profit des eaux deutérées, par manque de réactif H_2 , pour des taux de dilution supérieurs à 70 %_{mol}), la teneur en HD calculée croît pour des taux de dilution supérieurs à 40 %_{mol}, au lieu de décroître de manière monotone à l'instar du comportement observé expérimentalement.

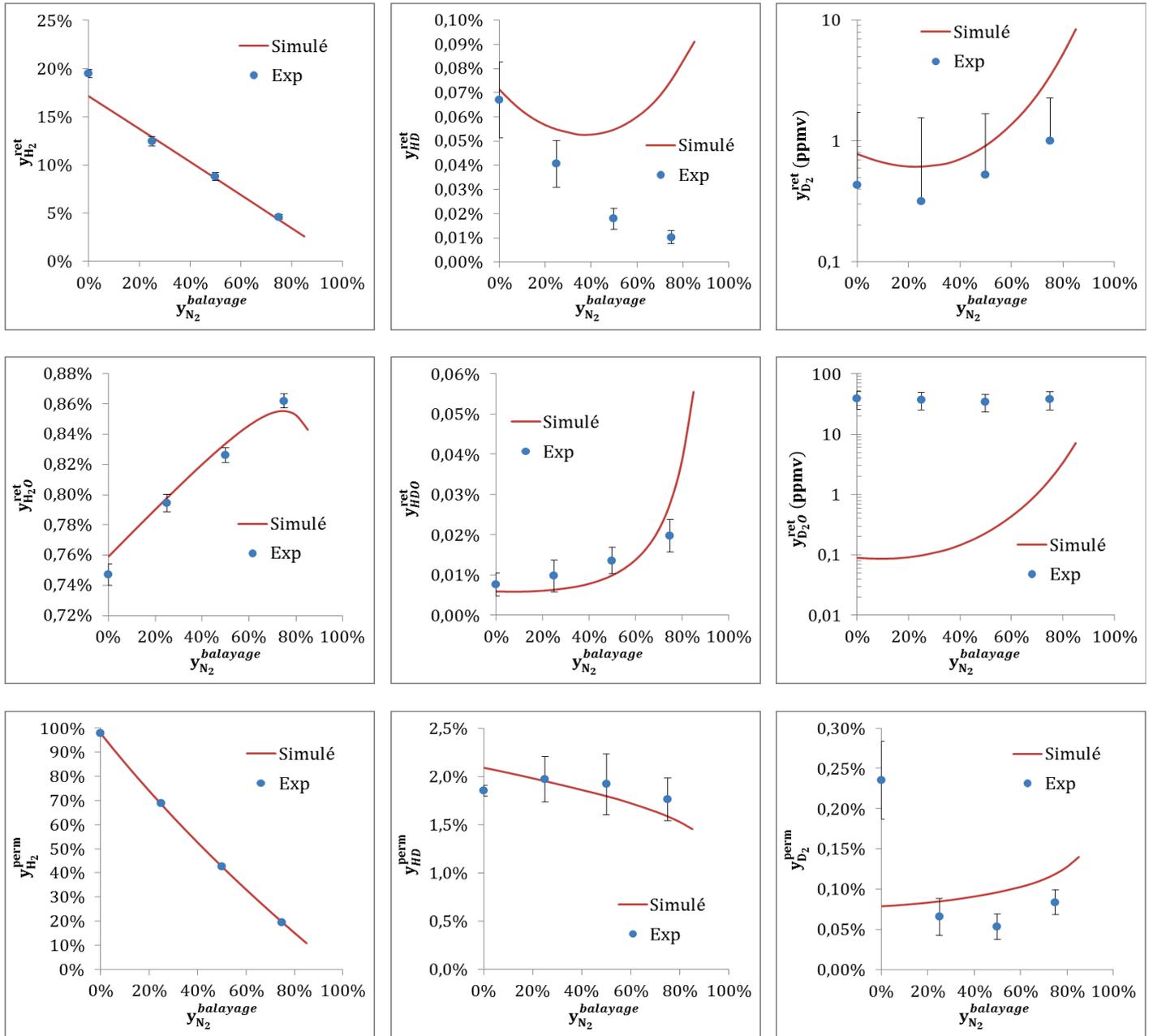


Figure 76 – Composition des courants sortant du RCM pour différentes teneurs en diazote du gaz de balayage à $T=320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{ret}=2,9\text{ bar(a)}$, $P_{perm}=0,5\text{ bar(a)}$, $\dot{V}^{alim} = \dot{V}^{balayage} = 100\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $y_{D_2O}^{alim} = 0,92\text{ \%mol}$.

Cette déviation semble pouvoir s'expliquer par l'approche utilisée pour modéliser la perméation du deutériure d'hydrogène. Pour rappel, sa densité de flux de perméation s'exprime :

$$J_{HD}^{perm} = \sqrt{4 J_{H_2}^{perm} J_{D_2}^{perm}} \quad (III-18)$$

Or, comme il apparaît sur la Figure 77, les évolutions des profils axiaux des densités de flux de perméation du diprotium et du dideutérium en fonction du taux de dilution sont opposées : la première décroît à mesure que la teneur en diazote croît dans le gaz de balayage (car le protium permée préférentiellement dans le sens calandre → tube) alors que la seconde augmente. Ceci résulte de la diminution des pressions partielles dans la calandre qui a pour effet de favoriser les transports dans le sens tube → calandre. Le comportement de la densité de flux de perméation de l'hydrure de deutérium est donc la résultante de ces deux tendances et, au vue de la Figure 77(c), semble plus influencée par celui (décroissant) du diprotium. Le lecteur doit cependant s'arrêter quelques instants sur les valeurs absolues des densités de flux moyennes (i.e. intégrées sur la

longueur de la membrane) rapportées sur cette figure. En effet, la densité de flux de perméation de l'hydrure de deutérium est la résultante, à une racine et une constante près, du produit de deux termes ayant un à trois ordres de grandeurs de différence. Ceci signifie donc que, dans le cas présent, la perméation de l'hydrure de deutérium est pilotée par celle du diprotium. Le comportement qui résulte du modèle ne correspond donc pas à celui observé expérimentalement.

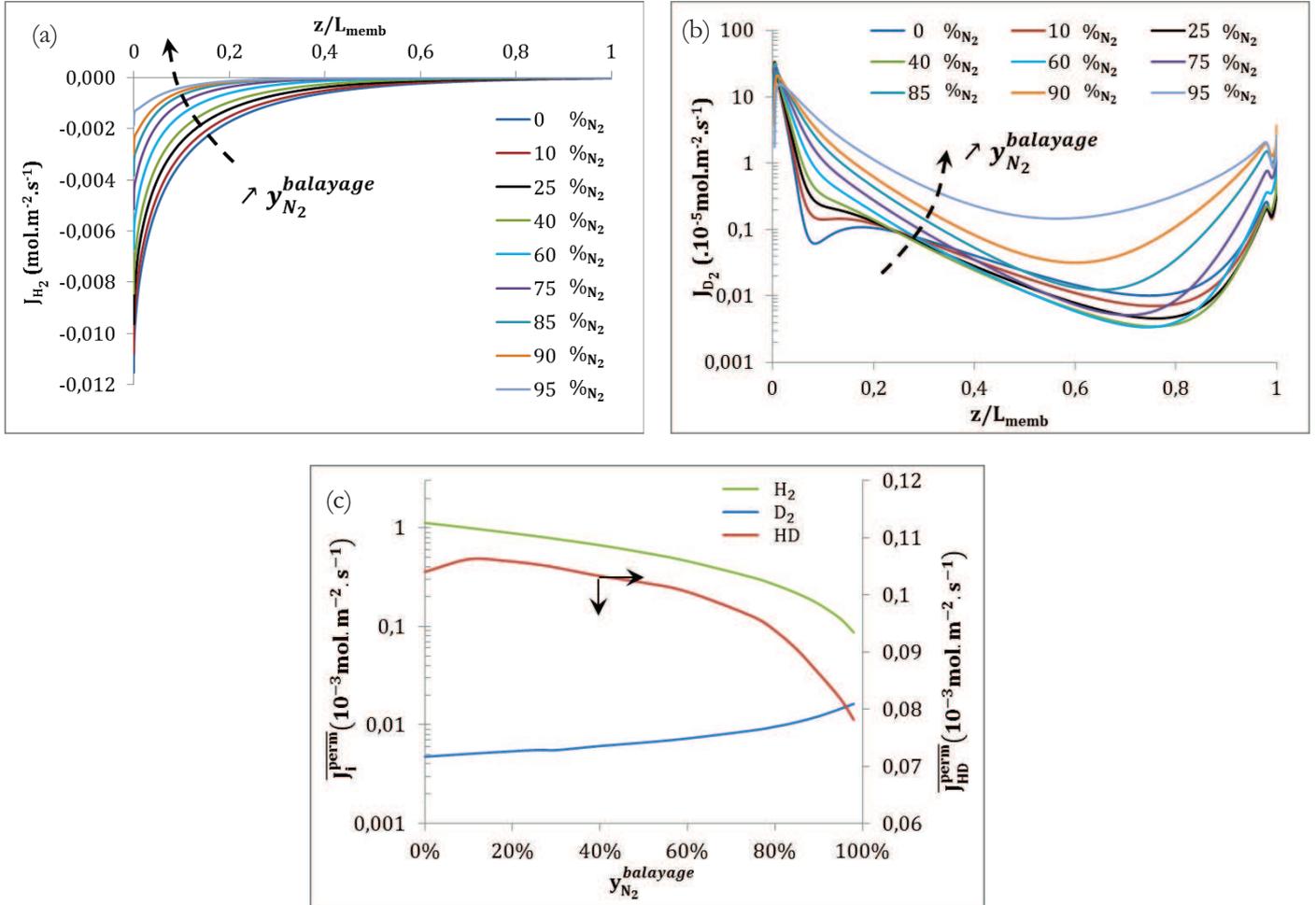


Figure 77 – Profils axiaux de densités de flux de perméation du diprotium (a) et du dideutérium (b) et densités de flux moyennes des 3 isotopologues (c) en fonction de la teneur en diazote du gaz de balayage à $T=320$ °C, $P_{ret}=2,9$ bar(a), $P_{perm}=0,5$ bar(a), $\dot{V}^{alim} = \dot{V}^{balayage} = 100$ NmL.min⁻¹ et $y_{D_2O}^{alim} = 0,92$ %mol.

Pour comprendre l'origine de la non-représentabilité par le modèle de l'influence de la dilution sur la teneur en HD, il faut revenir aux bases du phénomène de perméation par le mécanisme de solution-diffusion et plus particulièrement sur le fait que ce sont non pas les espèces moléculaires qui diffusent au sein de la matrice de la membrane dense mais les espèces atomiques (protium et deutérium dans le cas présent). A ce titre, la loi de Richardson permet d'exprimer les flux de molécules homonucléaires à partir des flux atomiques et l'analyse de Kizu et coll. [91], qui est à l'origine de la relation (III-18), permet de faire le lien entre le flux du deutériure d'hydrogène (espèce hétéronucléaire) et les flux de Richardson. Cependant, les espèces perméent à contre-courant au travers de la membrane et, dans l'approche utilisée dans cette étude, il n'a jamais été considéré de perturbation de la perméation d'une espèce par une autre espèce. Or, il se pourrait fortement que la raison de cette déviation trouve son explication dans ce phénomène. En effet, le protium et le deutérium sont en compétition pour l'occupation de sites d'adsorption ou de diffusion. Ainsi, plusieurs auteurs se sont focalisés sur l'étude de ces non-idéalités en aboutissant le plus souvent à l'établissement de lois modifiées de manière empirique avec des paramètres d'ajustement spécifiques. A titre d'exemple on citera :

- les modèles traitant de non-idéalités lors de la mise en solution des espèces atomiques. Le concept revient non pas à remettre en cause l'équilibre thermodynamique local permettant de solubilisation mais à pondérer la constante de Sieverts afin de tenir compte du fait que certains sites d'absorption peuvent être occupés par un autre isotope [161] ;
- les modèles tenant compte des non-idéalités de diffusion. Quantifiant la résistance offerte par la diffusion d'une espèce dissoute au sein de la membrane et évoluant à contre-courant de l'isotope considéré, ces modèles sont principalement basés sur une pondération du coefficient de diffusion. Le paramètre de pondération est en général exprimé en fonction du taux de sites interstitiels vacants [162] [139].

C'est dans cette dernière approche que devrait s'inscrire l'évolution du modèle afin d'être en mesure de rendre compte des variations de perméation en fonction de l'abondance relative locale des isotopologues perméants.

IV.D. Synthèse

Au cours de ce chapitre, la représentativité du modèle développé au chapitre précédent a été évaluée en mettant en place une approche méthodique de couplage/découplage. Des essais de qualification de l'hydraulique au sein des lits fixes de particules de catalyseur ont, d'une part, validé la représentativité du modèle tant sur le plan qualitatif que quantitatif et, d'autre part, mis en avant l'intérêt de l'utilisation d'un modèle d'écoulement pour rendre compte de la présence de volumes stagnants au sein du RCM.

Après avoir expérimentalement validé l'atteinte de l'état d'équilibre thermodynamique du courant sortant du réacteur, une analyse du système réactionnel a mis en évidence le fait que la conversion du D_2O croît avec la température et est d'autant plus favorable à la production d'eau légère que la teneur en H_2 est élevée dans le mélange.

S'en sont suivis des essais de perméation en milieu dilué qui ont fait apparaître un phénomène de polarisation de concentration pour de faibles temps de séjour et de faibles teneurs en espèce non perméante convenablement représentés par le modèle proposé.

Enfin, les simulations du RCM dans son intégralité n'ont fait qu'exacerber l'intensité du couplage existant entre les composantes conversion et perméation. Si les variations de débit et de composition du courant d'alimentation sont fidèlement représentées par le modèle, la répartition des produits de réaction n'est pas pleinement satisfaisante lors de la perturbation de la composition du courant de balayage. Ce défaut lié à la non prise en compte de l'influence des autres isotopologues du dihydrogène lors de la perméation de l'un d'entre eux a été identifié et des perspectives ont été annoncées pour l'évolution du modèle.

Pour finir, il faut noter le fait que les résultats de simulations ont permis de mettre en évidence un dysfonctionnement dans l'analyse de la teneur en eau lourde par spectrométrie de masse. Soupçonné dès la conception de la chaîne de mesure, le modèle a permis de confirmer qu'il n'a pas de fort impact sur l'évaluation des performances du RCM.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier la détritiation de vapeur d'eau tritiée faiblement concentrée par échange isotopique avec le diprotium dans un réacteur catalytique à membrane. Une revue bibliographique a permis de mettre en avant que l'utilisation combinée de propriétés de conversion d'un lit fixe de particules de catalyseur et de perméation sélective d'une membrane dense à base de palladium permet d'atteindre des taux de conversion des polluants supérieurs à ceux obtenus dans un réacteur à parois imperméables. Le palladium présente une perméabilité hautement sélective aux isotopes de l'hydrogène et va donc permettre de retirer, tout au long du réacteur, l'hydrogène tritié produit par conversion de l'eau tritiée. Ainsi, malgré les limitations thermodynamiques des réactions d'échange isotopique, les conversions sont entretenues selon le principe de Le Chatelier. De plus, doper le palladium avec 23 %_{mass.} d'argent permet d'accroître significativement la perméabilité de la membrane. Les résultats des essais rapportés sur ce type de réacteurs sont prometteurs mais présentent l'inconvénient de ne pas détailler de manière explicite les compositions moléculaires des courants mais seulement leurs activités totales.

Une campagne d'essais a donc été menée sur le banc d'essai RCM-D1 spécialement conçu pour l'étude de ces réacteurs catalytiques à membrane ; le deutérium a été utilisé comme simulant du tritium. Équipé d'un spectromètre de masse il permet la spéciation des courants entrant et sortant. De plus, grâce à l'instrumentation de tous ses courants, il a été possible de développer une méthode de réconciliation de données permettant d'accroître la qualité des jeux de données issues des analyses de sensibilité effectuées. D'autre part, ce banc d'essais offre la possibilité d'étudier en parallèle les propriétés de conversion dans un réacteur à lit fixe conventionnel, les propriétés de séparation dans un perméateur et leur couplage dans un réacteur catalytique à membrane.

L'étude des équilibres réactionnels menés dans le réacteur à lit fixe a mis en avant que la répartition des 6 espèces contenues dans un mélange réactionnel résultant de la mise en contact d'un binaire H₂-D₂O peut être décrite par 3 équilibres réactionnels. Il est apparu que ces derniers ont des constantes d'équilibre de l'ordre de l'unité signifiant donc qu'une sur-stœchiométrie en H₂ est nécessaire pour favoriser la conversion de l'eau lourde en eau légère. En outre, celle-ci s'est également avérée favorisée aux hautes températures car les réactions mettant en jeu l'eau sont endothermiques.

L'analyse des propriétés de perméation de la membrane a, quant à elle, mis en avant le fait que le flux de perméation des isotopologues homonucléaires du dihydrogène suit une loi de Richardson. Les perméabilités mesurées sont comparables à celles rapportées dans la littérature. L'analyse de l'influence de la présence d'espèces non perméantes dans le mélange a fait apparaître un phénomène de polarisation de concentration induisant une résistance au transfert de matière en phase gazeuse qui croît avec le temps de séjour et la teneur en espèce perméante dans le courant d'alimentation. Ce phénomène ne limite cependant pas de manière drastique les performances de séparation de la membrane dans les conditions de fonctionnement.

Par la suite, 58 essais paramétriques ont été effectués sur les 5 variables opératoires du RCM que sont :

- la température (dans la gamme 300 °C – 400 °C pour des raisons de tenue mécanique de la membrane) ;
- le temps de séjour ;
- les teneurs en eau lourde et en dideutérium dans l'alimentation ;
- la pression partielle dans la calandre ;
- le débit de gaz de balayage.

La conversion de l'eau lourde en eau légère a systématiquement été supérieure à 95 %. La variation de température n'a fait apparaître qu'une activation thermique de la perméation transmembranaire (de l'ordre de 30 % sur la gamme investiguée). La variation des pressions partielles dans la calandre a permis de mettre en avant que la limitation des performances du RCM provenait majoritairement de l'évacuation des produits de réactions (i.e. HD et D₂). Ceci signifie donc que le ratio entre la masse de catalyseur et la surface de perméation, un critère dimensionnant, peut être diminué pour le traitement des effluents prospectés dans cette étude. L'ajout d'un polluant secondaire dans l'alimentation, le dideutérium, n'a pas eu d'effet négatif sur les performances du RCM. D'une manière générale, la dédeutération de l'effluent croît avec tous ces paramètres à l'exception de l'évolution de la teneur en D₂O qui fait apparaître un optimum de fonctionnement.

Sur la base de ces observations, un modèle 2D intégrant le couplage fort des phénomènes de transfert de quantités de matière et de mouvement a été développé. S'appuyant sur des corrélations semi-empiriques fonctions des propriétés physico-chimiques des espèces mises en jeu ainsi que des propriétés géométriques du réacteur, ce modèle ne se limite pas à la description des flux établis dans le réacteur utilisé dans cette étude. Il peut en effet être appliqué au traitement d'effluents tritiés dans des réacteurs de géométries variées. Les simulations se sont avérées en adéquation avec les résultats expérimentaux à l'exception de celles relatives à la perturbation des flux transmembranaires. Ce défaut lié à la non prise en compte de l'influence des autres isotopologues du dihydrogène lors de la perméation de l'un d'entre eux a été identifié et des perspectives ont été proposées pour l'évolution du modèle. Celles-ci passeraient par l'introduction de termes rendant compte de la non-idéalité de la solubilisation d'un isotope dans la matrice solide de la membrane (ou de sa diffusion en son sein) induite par la présence d'autres isotopes à la surface des sites actifs de solubilisation (ou de diffusion). Malgré cela, la connaissance des champs de concentrations et de vitesses internes a permis d'étayer l'interprétation de certaines observations expérimentales et pourra, par la suite, être d'une assistance significative dans le dimensionnement de ces réacteurs ou leur optimisation. La détermination des teneurs résiduelles en eau lourde dans le rétentat a d'ailleurs mis en avant un défaut de la chaîne de mesures ; celui-ci n'a cependant eu aucun impact significatif sur l'interprétation de ces mesures.

Au terme de cette étude, il apparaît donc que le réacteur catalytique à membrane semble être un bon candidat pour la décontamination d'effluents tritiés dilués. Les essais menés à l'échelle du laboratoire, sur un prototype utilisant le deutérium comme simulant du tritium, se sont avérés prometteurs. Les performances globales du système n'ont pas présenté de fortes sensibilités aux variations des conditions d'alimentation mais la différence de pression transmembranaire s'avère être le critère conditionnant leur maintien. Avant de songer à de possibles applications industrielles, il serait nécessaire de conduire de nouvelles campagnes d'essais :

- sur des temps plus longs afin de pouvoir récupérer des échantillons d'eau condensée dans le rétentat en quantité suffisante pour effectuer une analyse quantitative par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) à 2100 cm⁻¹. Ces essais permettraient d'apporter de la redondance sur la mesure de composition en eau lourde de ce courant ;
- sur de l'eau tritiée en lieu et place de son simulant. Ceci permettrait de valider les règles de similitude deutérium/tritium (loi de Graham) proposées pour la simulation des performances du réacteur en présence de tritium ;
- sur un nouveau prototype, dont la conception profiterait du retour d'expérience sur la chaîne d'analyse du banc d'essais RCM-D1, capable de traiter des débits supérieurs d'au moins un ordre de grandeur à ceux investigués dans cette étude.

D'autre part, afin d'enrichir le modèle, il serait souhaitable de modifier la prise en compte de la perméation du deutériure d'hydrogène afin d'introduire les non-idéalités thermodynamiques associées à la présence simultanée du protium et du deutérium. Le calibrage et la validation de cette modification du modèle nécessiterait des essais supplémentaires de contre-perméation diprotium/dideutérium au cours desquels l'influence des pressions partielles de ces deux espèces perméantes serait évaluée.

Ceci permettrait d'asseoir la représentativité du modèle ainsi que sa prédictibilité.

Nomenclature

Lettres latines

a	Paramètre de maille de la structure cristalline du métal constituant la membrane	m
a_{cata}	Aire de la surface spécifique totale d'une particule	$m^2_{particules} \cdot kg^{-1}_{particules}$
a_p	Aire de la surface spécifique externe des particules	$m^2_{particules} \cdot kg^{-1}_{particules}$
a_v	Aire de la surface spécifique externe des particules rapportée au volume du lit	$m^2_{particules} \cdot m^{-3}_{lit}$
\mathcal{A}	Aire	m^2
\mathcal{A}_p	Aire de la surface (externe) développée par une molécule	m^2
C_i	Concentration molaire volumique de l'espèce i	$mol_i \cdot m^{-3}$
d	Diamètre	m
d_h	Diamètre hydraulique de la calandre	m
dip	Moment dipolaire d'une molécule	debyes
\mathcal{D}	Coefficient de diffusion d'une espèce dans un milieu	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\mathcal{D}_{ax,i}$	Coefficient de dispersion axial de l'espèce i dans le lit fixe	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\mathcal{D}_{rad,i}$	Coefficient de dispersion radial de l'espèce i dans le lit fixe	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_S^0	Facteur pré-exponentiel représentatif de la fréquence des sauts	$m^2 \cdot s^{-1}$
$E(t)$	Distribution des temps de séjour	s^{-1}
E_a	Énergie d'activation dans la relation d'Arrhénius	$J \cdot mol^{-1}$
E_{diff}	Énergie d'activation nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel dans la relation (I-26)	$J \cdot mol^{-1}$
f	Facteur de friction molécule particule dans l'expression de la perte de charge	-
f	Fugacité	-
I	Intensité du pic mesuré sur le détecteur du spectromètre	torr
$k(i,j)$	coefficient d'étalonnage de l'espèce j mesurée au pic i	torr ⁻¹
K_j	Constante d'équilibre thermodynamique de la réaction j	(Variable)
J	Densité de flux molaire de diffusion	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
J^{perm}	Densité de flux molaire de perméation	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
J_K	densité de flux moléculaire d'une espèce soumise au régime de transport de Knudsen	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
K_j	Constante d'équilibre de la réaction j	-
K_S	Constante de Sieverts de l'espèce	$mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-0,5}$
k_b	Constante de Boltzmann	$1,38 \cdot 10^{-23} m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
k_g	Coefficient de transfert de matière	$m \cdot s^{-1}$
k_j	Constante de vitesse de la réaction j	(Variable)
L	Longueur	m
m	Masse	kg

m	Masse atomique de l'ion généré dans le spectromètre de masse	g.mol^{-1}
\dot{M}	Débit massique	kg.s^{-1}
M	Masse moléculaire	kg.mol^{-1}
M	Constante de vitesse de la méthode du <i>stiff spring</i>	10^5s^{-1}
Ma	Nombre de Mach	-
N	Densité de flux molaire	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
\dot{N}	Flux molaire	mol.s^{-1}
\mathcal{N}_A	Nombre d'Avogadro	$6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n	Nombre de moles	mol
\mathcal{P}	Périmètre	m
P	Pression absolue	Pa
Pe	Nombre de Péclet	-
Q_j	Quotient de la réaction j	-
r	Position radiale	m
r_{app}	Vitesse apparente de réaction	$\text{mol.kg}_{cata}^{-1}.\text{s}^{-1}$
r_{pore}	rayon d'un pore	m
r_s	Vitesse spécifique de réaction	$\text{mol.kg}_{cata}^{-1}.\text{s}^{-1}$
\mathcal{R}	Constante des gaz parfaits	$8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R	Conversion nette d'une espèce rapportée à la masse de catalyseur	$\text{mol. kg}_{cata}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\overline{R_g}$	Résistance moyenne au transfert radial de quantité de matière en phase gazeuse dans le tube du RCM	$\text{Pa.m}^2.\text{mol}^{-1}$
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire	-
$s^0(298,15K)$	Entropie standard de formation à 298,15K	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Sc	Nombre de Schmidt	-
t	Temps	s
T	Température absolue	K
T_{eb}	Température normale d'ébullition	K
u	Vitesse superficielle locale du fluide dans le tube	m.s^{-1}
u_0	Vitesse superficielle moyenne (dans le lit) du fluide dans le tube	m.s^{-1}
v	Vitesse superficielle locale du fluide dans la calandre	m.s^{-1}
V ou v	Volume	m^3
V	Matrice de variance/covariance	-
v_b	Volume molaire liquide d'une espèce à son point de bulle	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
\dot{V}	Débit volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
X_{mes}	Vecteur de grandeurs brutes mesurées	-
X^*	Vecteur de grandeurs réconciliées	-
y	Fraction molaire	-
$\langle y \rangle$	Fraction molaire moyenne intégrée sur le rayon du réacteur	-
\bar{y}	Fraction molaire moyennée en courant	-
z	Charge de l'ion généré dans le spectromètre de masse	C
Z	Facteur de compressibilité	-

Lettres grecques

δ	Épaisseur de la membrane	m
δ	Paramètre de polarité dans l'expression du potentiel de Stockmayer (relation (A5 – 23))	-
$\Delta_r h_{f,i}^0(298,15K)$	Enthalpie standard de formation à 298,15K	J.mol ⁻¹
ε	Porosité moyenne locale du lit fixe	-
ε_0	Porosité moyenne globale du lit fixe (au centre du lit, à distance des effets de paroi)	-
ε_∞	Porosité d'un lit fixe non contenu	-
ϵ	Valeur minimale (puits) du potentiel d'interaction de Lennard-Jones	m ² .kg.s ⁻² .K ⁻²
φ	Facteur de forme des particules	-
ϕ	Perméabilité	mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5}
ϕ	Flux de chaleur	W
$\nu_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j	s ⁻¹
ν	Fréquence de vibration d'un atome dans la relation (I-26)	s ⁻¹
ν	Viscosité cinématique du gaz	m ² .s ⁻¹
σ	Rayon de collision (distance au potentiel d'interaction de Lennard-Jones nul)	Å
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
ω	Facteur acentrique	-
Ω_D	Intégrale de collision pour le calcul du coefficient de diffusion (théorie cinétique des gaz)	-
Ω_μ	Intégrale de collision pour le calcul de la viscosité (théorie cinétique des gaz)	-

Exposant

cal	Relatif au domaine $\Omega_{calandre}$ du RCM
m	Relatif au mélange pour les coefficients de diffusion en phase gazeuse
memb	Relatif à la membrane du RCM
perm	Relatif au courant « Perméat » du RCM
ret	Relatif au courant « Rétenant » du RCM
t	Relatif à la contribution des effets inertiels (ou turbulents) dans l'expression des coefficients de dispersion
tube	Relatif au domaine Ω_{tube} du RCM
0	Relatif aux conditions normales de température et de pression (CNTP)
*	Relatif à la surface de la particule de catalyseur

Indice

c	Relatif aux coordonnées critiques du fluide	ma	Relatif au mélange axial (dans l'expression du coefficient de dispersion axial)
cal	Relatif à la calandre	memb	Relatif à la membrane du RCM
cata	Propriétés rapportées au catalyseur	rad	Relatif au mélange radial (dans l'expression du coefficient de dispersion radial)
g	Relatif à la phase gazeuse	p	Propriétés rapportées aux particules
i	Relatif à une espèce	perm	Relatif à la perméation
i	Intérieur	sout	Relatif à la tubulure de soutirage du rétentat
j	Relatif à une réaction	t	Relatif au tube (pour le calcul du diamètre hydraulique)
lit	Propriétés rapportées au lit fixe de particules		

Glossaire

Termes:

<i>Isotope</i>	Les isotopes sont des atomes possédant le même nombre de protons et d'électrons mais différant par le nombre de neutrons présents au sein de leur noyau
<i>Isotopologue</i>	Les isotopologues sont des moléculaires différant par leur composition isotopique (e.g. H ₂ , HD, HT...)
<i>Homonucléaire</i>	Qualifie une molécule composée d'atomes du même élément chimique (e.g. H ₂ , D ₂ , T ₂ ...)
<i>Hétéronucléaire</i>	Qualifie une molécule composée d'atomes d'éléments chimiques différents (e.g. HD, HT, DT...)
<i>Perméat</i>	Courant sortant du côté basse pression d'un module membranaire (le côté calandre dans cette étude)
<i>Rétentat</i>	Courant sortant du côté haute pression d'un module membranaire (le côté tube dans cette étude)

Acronymes:

<i>DEMO</i>	Demonstration Power Plant : prototype à l'échelle industrielle de réacteur électrogène à fusion thermonucléaire
<i>ITER</i>	International Thermonuclear Experimental Reactor
<i>JET</i>	Joint European Torus
<i>PE</i>	Pleine échelle
<i>RCM</i>	Réacteur Catalytique à Membrane
<i>VL</i>	Valeur lue

Bibliographie

- [1] ITER Organization, « Les combustibles de la réaction de fusion », **01/2015**, [En ligne]. Available: <https://www.iter.org/fr/sci/fusionfuels>.
- [2] « Le tritium et l'environnement », *La Société Française de Radioprotection*, **2002**.
- [3] IAEA, « Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14 », *IAEA Technical Report Series n°421*, **2004**.
- [4] W. J. Koros, Y. H. Ma et T. Shimidzu, « Terminology for membrane and membrane processes », *Pure and Applied Chemistry*, **1996**, Vol. 68, pp. 1479-1489.
- [5] I. Vankelekom, « Polymeric membranes in catalytic reactors », *Chemical Reviews*, **2002**, Vol. 102(10), pp. 3779-3810.
- [6] A. Basile, F. Gallucci et S. Tosti, « Synthesis, characterization and applications of palladium membranes », *Membrane Science and Technology*, **2008**, Vol. 13, pp. 255-321.
- [7] R. Dittmeyer, V. Höllein et K. Daub, « Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium », *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2001**, Vol. 173(1-2), pp. 135-184.
- [8] S. Miachon, « Réacteurs Catalytiques Membranaires et membranes céramiques pour la séparation des gaz : Aspects fondamentaux et appliqués », *Mémoire d'HDR*, Lyon, **2004**.
- [9] J. P. Brun, Procédés de séparation par membranes ; Transport, Techniques membranaires, Applications, Paris: *Masson*, **1988**.
- [10] S. C. A. Kluiters, « Status review on membrane system for hydrogen separation », *International Report EU Project MIGREYD, NNES-2001-670, ECN-C-04-102*, **2004**.
- [11] A. J. Burgraaf et L. Cot, Fundamentals of inorganic membrane science and technology, Amsterdam: *Elsevier*, **1996**, p. 7.
- [12] L. M. Robeson, « The upper bound revisited », *Journal of Membrane Science*, **2008**, Vol. 320, pp. 390-400.
- [13] B. D. Freeman, « Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes », *Macromolecules*, **1999**, Vol. 32(2), pp. 375-380.
- [14] M. Le Digabel, P. A. Truan, D. Ducret, C. Lacquerbe, P. Perriat, J. C. Niepce et T. Pelletier, « Glovebox atmosphere detritiation process using gas separation membranes », *Fusion Engineering and Design*, **2003**, Vol. 69(1-4), pp. 61-65.
- [15] T. Hayashi, K. Okuno, T. Ishida, M. Yamada et T. Suzuki, « Effective tritium processing using polyimide films », *Fusion Engineering and Design*, **1998**, Vol. 39-40, pp. 901-907.
- [16] N. W. Ockwig et T. M. Nenoff, « Membranes for Hydrogen Separation », *Chemical Reviews*, **2007**, Vol. 107(10), pp. 4078-4110.
- [17] Y. Yampolskii et B. Freeman, Membrane gas separation, Chichester: *John Wiley & Sons Ltd.*, **2010**.

- [18] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, New York: *Wiley*, **1954**.
- [19] S. Uemiya, « Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor », *Topics in Catalysis*, **2004**, Vol. 29(1-2), pp. 79-84.
- [20] E. G. Seebauer et C. E. Allen, « Estimating surface diffusion coefficients », *Progress in surface science*, **1995**, Vol. 49(3), pp. 265-330.
- [21] S. Sotirchos et V. Burganos, « Transport of gases in porous membranes », *MRS Bulletin*, **1999**, Vol. 24, pp. 41-45.
- [22] E. Charlais et M. Coccitti, *Capillary Condensation in Confined Media*, K. Sattler, Éd., *Handbook of Nanophysics - Volume 1: CRC Press*, **2010**.
- [23] T. Horikawa, D. D. Do et D. Nicholson, « Capillary condensation of adsorbates in porous materials », *Advances in Colloid and Interface Science*, **2011**, Vol. 169(1), pp. 40-58.
- [24] M. Hong, R. D. Noble et J. L. Falconner, « Highly selective H₂ separation zeolithe membrane for coal gasification membrane reactor applications », *DOE report n°DE-FG26-02NT41536*, Boulder, Colorado, **2005**.
- [25] S. N. Paglieri et J. D. Way, « Innovations in Palladium Membrane Research », *Separation and Purification Reviews*, **2002**, Vol. 31(1), pp. 1-169.
- [26] R. Buxbaum et A. B. Kinney, « Hydrogen Transport through Tubular Membranes of Palladium-Coated Tantalum and Niobium », *Industrial and Engineering Chemical Engineering Science*, **1996**, Vol. 35(2), pp. 530-537.
- [27] Johnson Matthey, « Palladium Membrane Hydrogen Purifiers: “Outside-In or Inside-Out” Flow - Which Design is Best for Compound Semiconductors ? », *Tech Bulletin O303*, **2003**.
- [28] Tanaka Precious Metals, « Tanaka Precious Metals establishes ultrathin membrane processing technology for palladium-based hydrogen separation (permeation) membranes, starting provision of samples to Europe, the US and Asia », *TANAKA HOLDINGS Co., Ltd.*, **2010**.
- [29] V. Gepert, M. Kilgus, T. Schiestel, H. Brunner, G. Eigenberger et C. Merten, « Ceramic Supported Capillary Pd Membranes for Hydrogen Separation : Potential and Present Limitations », *Fuel Cells*, **2006**, Vol. 6(6), pp. 472-481.
- [30] A. Ciampichetti, F. Nitti, A. Aiello, I. Ricapito, K. Liger, D. Demange, L. Sedano, C. Moreno et M. Succi, « Conceptual design of Tritium Extraction System for European HCPB Test Blanket Module », *Fusion Engineering and Design*, **2012**, Vol. 87(5-6), pp. 620-624.
- [31] C. Hsu et R. E. Buxbaum, « Palladium-catalyzed oxidative diffusion for tritium extraction from breeder-blanket fluids at low concentrations », *Journal of Nuclear Materials*, **1986**, Vol. 141-143(Part 1), pp. 238-243.
- [32] V. Violante, A. basile et E. Drioli, « Membrane separation technologies - Their applications to the fusion reactor fuel cycle », *Fusion Engineering and Design*, **1993**, Vol. 22(3), pp. 257-263.
- [33] R. S. Willms et K. Okuno, « Recovery of hydrogen from impurities using a palladium membrane reactor », *15th IEEE/NPSS Symposium on Fusion Engineering*, **1993**, Vol. 1, pp. 85-90.
- [34] R. S. Willms, «Methods for simultaneous recovery of hydrogen from water and from hydrocarbons». États-Unis Brevet 5 525 322, **1996**.

- [35] S. A. Birdsell, R. S. Willms et R. C. Wilhelm, « Ultra-high tritium decontamination of simulated fusion fuel exhaust using a 2-stage palladium membrane reactor », *Fourth International Symposium on Fusion Nuclear technology*, **1997**, (Meiji Kinenkan, Tokyo).
- [36] B. J. Carlson, S. Trujillo et R. S. Willms, « Testing of a 7-tube palladium membrane reactor for potential use in TEP », *Los Alamos National Laboratory, rapport n°US ITER 13201-TD0038-ROO*, **2009**.
- [37] R. S. Willms, S. A. Birdsell et R. C. Wilhelm, « Recent palladium membrane reactor development at the tritium systems test assembly », *Fusion Science and Technology*, **1995**, Vol. 28(3P1), pp. 772-777.
- [38] R. S. Willms, R. Wilhelm et S. Konishi, « Performance of a palladium membrane reactor using an Ni catalyst for fusion fuel impurities processing », *Fusion Engineering and Design*, **1995**, Vol. 28, pp. 397-405.
- [39] B. Bornschein, M. Glugla, K. Günther, R. Lässer, T. Le, K. Simon et S. Welte, « Tritium tests with a technical PERMCAT for final clean-up of ITER exhaust gases », *Fusion Engineering and Design*, **2003**, Vol. 69(1-4), pp. 51-56.
- [40] M. Glugla, A. Antipenkov, S. Beloglazov, C. Caldwell-Nichols, I. R. Cristescu, I. Cristescu, C. C. Day, L. Doerr, J.-P. Girard et E. Tada, « The ITER tritium systems », *Fusion Engineering and Design*, **2007**, Vol. 82(5-14), pp. 472-487.
- [41] G. Bouissières, M. Haïssinsky, G. Pannetier, P. Pascal et R. Viallard, *Nouveau traité de chimie minérale : Tome I. Généralités, air, eau, hydrogène, deutérium, tritium, hélium et gaz inertes*, Paris: *Masson*, **1956**, pp. 754-927.
- [42] M. Glugla, A. Perevezentsev, D. Niyongabo, R. D. Penzhorn, A. Bell et P. Herrmann, « A Permcatal reactor for impurity processing in the JET Active Gas Handling System », *Fusion Engineering and Design*, **2000**, Vol. 49, pp. 817-823.
- [43] D. Demange, S. Welte et M. Glugla, « Experimental validation of upgraded designs for PERMCAT reactors considering mechanical behaviour of Pd/Ag membranes under H₂ atmosphere », *Fusion Engineering and Design*, **2007**, Vol. 82(15-24), pp. 2383-2389.
- [44] S. Tosti, L. Bettinali, F. Borgognoni et D. Murdoch, « Mechanical design of a PERMCAT reactor module », *Fusion Engineering and Design*, **2007**, Vol. 82(2), pp. 153-161.
- [45] NTNU, « Article biographique sur Leif Tronstad », [En ligne]. Available: <http://www.ntnu.no/forskning/kjentealumni/tronstad>. [Accès le 02/2013].
- [46] K. Hirota et J. Horiuti, « Relative Catalytic Activity of Several Metals for the Isotopic Interchange Reaction », *Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research*, **1936**, Vol. 30, pp. 151-168.
- [47] N. H. Sagert et R. M. L. Pouteau, « Hydrogen-Water Deuterium Exchange over Graphon Supported Group VIII Noble Metals », *Canadian Journal of Chemistry*, **1973**, Vol. 51, pp. 4031 - 4037.
- [48] A. Farkas, « The mechanism of the catalytic exchange reaction between deuterium and water », *Transactions of the Faraday Society*, **1936**, Vol. 32, pp. 922 - 932.
- [49] N. H. Sagert et R. M. L. Pouteau, « The Specific Activity of Silica Supported Platinum for the Catalysis of Hydrogen - Water Deuterium Exchange », *Canadian Journal of Chemistry*, **1971**, Vol. 49(21), pp. 3411 - 3417.
- [50] N. H. Sagert et R. M. L. Pouteau, « The Influence of The Substrate of Hydrogen-Water Deuterium Exchange over Carbon Supported Platinum », *Canadian Journal of Chemistry*, **1972**, Vol. 50, pp. 3686 - 3693.

- [51] E. Hallaba et E. M. Abdel-Wahad, « Catalytic studies of the gaseous exchange Reaction H₂/HDO using Platinum on Charcoal », *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **1972**, Vol. 388(2), pp. 169 - 176.
- [52] F. H. Abou El-Nour, M. Abd El-Khalik et S. A. Hassan, « Surface studies on catalysts used for deuterium exchange between hydrogen and water vapour », *Chemical Technology and Biotechnology*, **1975**, Vol. 25(10), pp. 753 - 760.
- [53] P. Mărginean et A. Olariu, « Metal/oxide support effects in the H₂ - H₂O deuterium exchange reaction catalyzed by nickel », *Journal of Catalysis*, **1985**, Vol. 95(1), pp. 1 - 12.
- [54] F. H. Abou El-Nour et A. Belacy, « Binary Supported Nickel Catalysts for the Deuterium Exchange Reaction between Hydrogen and Water Vapour », *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*, **1982**, Vol. 18(4), pp. 131 - 132.
- [55] M. M. Abdel-Badei, A. El-Sharkawi, M. Abdel-Khalik et F. Abou El-Nour, « Nickel/Chromium oxide/Zirconium oxide Catalysts for Hydrogen/Deuterium Isotopic Exchange », *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*, **1990**, Vol. 26(7), pp. 336 - 338.
- [56] H. C. Chen et N. H. Sagert, « Hydrogen-water deuterium exchange over nickel-chromia supported on alumina: II. Catalytic activities and effectiveness factors », *Journal of Catalysis*, **1975**, Vol. 40(1), pp. 11 - 18.
- [57] M. Glugla, S. Gross, R. Lässer, T. L. Le, D. Niyongabo et K. H. Simon, « Development of specific catalysts for detritiation of gases by counter current isotopic swamping », *Fusion Science and Technology*, **2002**, Vol. 41, pp. 969-973.
- [58] V. Ponnec et G. Bond, « Catalysis by metals and alloys », *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, Vol. 95, p. 465.
- [59] K. Hannerz, « The isotopic Exchange between Hydrogen and Water on Platinum. Relative Rates of Exchange of Isotopic Hydrogen Molecules », *Acta Chemica Scandinavica*, **1956**, Vol. 10, pp. 655 - 666.
- [60] J. H. Rolston et J. W. Goodale, « Isotopic Exchange Between Hydrogen and Water Vapor over Supported Metal Catalysts. Part I. Kinetics of the Exchange », *Canadian Journal of Chemistry*, **1972**, Vol. 50(12), pp. 1900 - 1906.
- [61] S.-I. Miyamoto, T. Sakka et M. Iwasaki, « Hydrogen isotope exchange between D₂ and H₂O catalyzed by platinum plate », *Canadian Journal of Chemistry*, **1989**, Vol. 67(5), pp. 857 - 861.
- [62] K. Kawakami, Y. Takao et K. Kusunoki, « Kinetics of isotopic exchange reaction between hydrogen and water vapor over platinum supported on a hydrophobic carrier », *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1986**, Vol. 64(3), pp. 432 - 439.
- [63] K. Munakata, B. Bornschein, D. Cornelli et M. Glugla, « Numerical simulation of membrane reactor for detritiation of plasma exhaust gas », *Fusion Science and Technology*, **2005**, Vol. 48, pp. 17-22.
- [64] K. Munakata et D. Demange, « Development of numerical simulation code of membrane reactor for detritiation », *Fusion Engineering and Design*, **2011**, Vol. 86(9 - 11), pp. 2334 - 2337.
- [65] S. Tosti et V. Violante, « Numerical approach for a study of the hydrogen isotopes separation by palladium alloy membranes », *Fusion Engineering and Design*, **1998**, Vol. 43(1), p. 93-100.
- [66] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim et M. Hirscher, « Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review », *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, Vol. 32, pp. 1121-1140.
- [67] A. Züttel, « Materials for Hydrogen Storage », *Materials Today*, **2003**, Vol. 6, pp. 24-33.

- [68] J. A. Kerr, Strengths of chemical bonds, London: *Boca Raton*, **1998-1999**, pp. 9-51 - 9-62.
- [69] M. Kratzer, « Reaction Kinetics & Dynamics of H₂, O₂ and CO on modified Pd(111) surfaces », *Thèse de doctorat*, Technische Universität Graz, **2009**.
- [70] J. Lennard-Jones, « Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces », *Transactions of the Faraday Society*, **1932**, Vol. 28, pp. 333-359.
- [71] L. Schlapbach, « Surface properties and activation », *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, **1992**, pp. 15-95.
- [72] J. Chêne et A. Brass, Interaction Hydrogène-Métal en relation avec le processus de corrosion sous contrainte, *Bombannes - Les éditions de la physique*, **1990**, pp. 159-210.
- [73] T. H. Lemon, « High Tensile Strength Thick-Film Silver-Palladium Met allisat ions », *Platinum Metals Review*, **1975**, Vol. 19(4), pp. 146 - 153.
- [74] M. Guisnet et C. Naccache, « Catalyse hétérogène ; mode d'action des catalyseurs », *Techniques de l'ingénieur*, **2004**, Vol. 1250,
- [75] R. Buxbaum et T. Marker, « Hydrogen transport through non-porous membranes of Pd coated Nb, Ta & V », *Journal of Membrane Science*, **1993**, Vol. 85, pp. 29-38.
- [76] F. A. Lewis, The Palladium Hydrogen system, New York: *Academic Press*, **1967**.
- [77] S. Thiebaut, « Stockage des isotopes de l'hydrogène : étude du vieillissement des tritures métalliques », *Manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherches*, Université de Bourgogne, **2010**.
- [78] J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Van Neste et S. Kaliaguibe, « Catalytic Palladium-based Membrane Reactors : A Review », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1991**, Vol. 69, pp. 1036-1060.
- [79] F. D. Manchester, A. San-Martin et J. M. Pitre, « The H-Pd (hydrogen-palladium) system », *Journal of phase equilibria*, **1994**, Vol. 15, pp. 62-83.
- [80] T. B. Flanagan et W. A. Oates, « The palladium-hydrogen system », *Annual Review of Materials Science*, **1991**, Vol. 21, pp. 269-304.
- [81] B. Baranowski, S. Majchrzak et T. Flanagan, « The volume increase of FCC metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents », *J. Phys. F: Metal Phys*, **1971**, Vol. 1, pp. 258-261.
- [82] A. J. Maeland et T. R. P. J. Gibb, « X-RAY Diffraction observations of the Pd-H₂ system through the critical region », *The Journal of Physical Chemistry*, **1961**, Vol. 65, pp. 1270-1272.
- [83] J. B. Hunter, «Silver-palladium film for separation and purification of hydrogen». États-unis Brevet 2 773 561 A, **1954**.
- [84] A. Fazle Kibria et Y. Sakamoto, « The effect of alloying of palladium with silver and rhodium on the hydrogen solubility, miscibility gap and hysteresis », *International Journal of Hydrogen Energy*, **2000**, Vol. 25(9), pp. 853-859.
- [85] Y. Fukai et H. Sugimoto, « Diffusion of hydrogen in metals », *Advances in Physics*, **1985**, Vol. 34(2), pp. 263-326.
- [86] C. Wert et C. Zener, « Interstitial atomic diffusion coefficients », *Physical Reviews Letters*, **1949**, Vol. 76, pp. 1169-1175.
- [87] J. Volkl et G. Alefeld, Hydrogen in Metals I, Berlin: *Springer-Verlag*, **1978**, p. 321.

- [88] H. Barlag, L. Opara et H. Zuchner, « Hydrogen Diffusion in Pd based FCC alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, **2002**, Vol. 330-332, pp. 434-437.
- [89] G. L. Holleck, « Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys », *Journal of Physical Chemistry*, **1970**, Vol. 74, pp. 503-511.
- [90] T. Ward et T. Dao, « Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes », *Journal of Membrane Science*, **1999**, Vol. 153, pp. 211-231.
- [91] K. Kizu, A. Pisarev et T. Tanabe, « Co-permeation of deuterium and hydrogen through Pd », *Journal of Nuclear Materials*, **2001**, Vol. 289, pp. 291-302.
- [92] B. Morreale, M. Ciocco, R. Enick, B. Morsi, B. Howard, A. Cugini et K. Rothenberger, « The permeability of hydrogen in bulk Pd at elevated temperatures and pressures », *Journal of Membrane Science*, **2003**, Vol. 212, pp. 87-97.
- [93] E. Serra, M. Kemali, A. Perujo et D. Ross, « Hydrogen and Deuterium in Pd-25 pct Ag alloy : Permeation, Diffusion, Solubilization, and Surface Reaction », *Metallurgical and Material transactions A*, **1998**, Vol. 29A, pp. 1023-1028.
- [94] D. McKinley. États-Unis Brevet 3 350 845, **1967**.
- [95] D. Hughes et I. Harris, « A comparative study of hydrogen permeabilities and solubilities in some palladium solid solution alloys », *Journal of Less Common Metals*, **1978**, Vol. 61, pp. 9-21.
- [96] K. Bryden et J. Ying, « Nanostructured palladium-iron membranes for hydrogen separation and membrane hydrogenation reactions », *Journal of Membrane Science*, **2002**, Vol. 203, pp. 29-42.
- [97] Y. Sakamoto, F. Chen, M. Furukawa et M. Noguchi, « Permeability and diffusivity of hydrogen in Pd rich Pd-Y(Gd)-Ag ternary alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, **1992**, Vol. 185, pp. 191-205.
- [98] R. Wileman, « A study of the uses of some Pd alloy membranes for use in hydrogen isotope separation », *The University of Birmingham*, Ph.D Thesis, **1987**.
- [99] D. Fort, J. Farr et I. Harris, « A comparison of Pd-Ag and Pd-Y alloys as hydrogen separation membranes », *Journal of Less Common Metals*, **1975**, Vol. 39, pp. 293-308.
- [100] S. Uemiya, T. Matsuda et E. Kikuchi, « Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics », *Journal of Membrane Science*, **1991**, Vol. 56(3), pp. 315-325.
- [101] A. Li et R. Hughes, « The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd / SS membrane », *Journal of Membrane Science*, **2000**, Vol. 165, p. 135.
- [102] J. Catalano, M. Baschetti et G. Sari, « Influence of the gas phase resistance on hydrogen flux through thin palladium-silver membranes », *Journal of Membrane Science*, **2009**, Vol. 339, pp. 57-67.
- [103] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda et E. Kikuchi, « Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube », *Journal of Membrane Science*, **1991**, Vol. 56(3), pp. 303-313.
- [104] V. Jayaraman et Y. Lin, « Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes », *Journal of Membrane Science*, **1995**, Vol. 104, pp. 251-262.
- [105] R. Lässer, « Tritium and helium-3 in metals », *Springer Series in Material Science*, **1989**,
- [106] L. Gouizarn, « Propriétés physiques moléculaires des isotopes de l'hydrogène et de leurs combinaisons isotopiques », *CEA Note CENG/ASP n°65-11*, **1965**,

- [107] T. M. Ortiz, B. A. Meyer et A. Razani, « Empirical Correlation of Equilibrium Separation Factors in the Pd-H₂/D₂ System with Temperature and Composition », *Journal of Chemical Engineering Data*, **2000**, Vol. 45, pp. 120-123.
- [108] A. San Marchi, B. Somerday, R. Larson et S. Rice, « Solubility of hydrogen and its isotopes in metals from mixed gases », *Journal of Nuclear Materials*, **2008**, Vol. 372, pp. 421-425.
- [109] B. Battsengel, « Zur Mikro- und Makrokinetik mehrphasiger heterogen-katalysierter Reaktionssysteme », *Thèse de Doctorat (en Allemand)*, **2002**,
- [110] Hiden Analytical, « MASsoft V7 Training Manual », [En ligne]. Available: <http://www.hideninc.com/tech/MASsoft-V7-Training-Manual.pdf>. [Accès le 02 2014].
- [111] R. Massot et J. Cesario, « Spectrométrie de masse », *Techniques de l'ingénieur*, p2615, **1986**.
- [112] F. Michel, « Dossier de définition de la baie d'analyse des bancs d'essais RCM-D », *VEGATEC*, ZI de Rousset, **2012**.
- [113] D. Bianchi, F. Gaillard et A. Perrard, « Analyse quantitative de gaz par spectrométrie de masse - Support au stage CNRS Formation », *IRCELYON*, **2013**.
- [114] J. Francken, « Réconciliation de données en présence d'incertitudes de modèle. Application au convertisseur à oxygène », *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Lorraine, **2010**.
- [115] F. Borgognoni, D. Demange, L. Dörr, S. Tosti et S. Welte, « Processing test of an upgraded mechanical design for PERMCAT reactor », *Fusion Engineering and Design*, **2010**, Vol. 85, pp. 2171 - 2175.
- [116] D. Demange, M. Glugla, K. Günther, T. L. Le, K. H. Simon, R. Wagner et S. Welte, « Counter-current isotope swamping in a membrane reactor: The PERMCAT process and its applications in fusion technology », *Catalysis Today*, **2010**, Vol. 156(3-4), pp. 140 - 145.
- [117] S. Kulprathipanja, *Reactive Separation Processes*, New York: *Taylor & Francis*, **2002**.
- [118] J. M. R. De Souza, « Modelling and Simulation of Dense Polymeric Catalytic Membrane Reactors », *Thèse de Doctorat*, Université de Porto, **2005**.
- [119] S. A. Birdshell et R. S. Willms, « Modeling and data analysis of a palladium membrane reactor for tritiated impurities cleanup », *Fusion Technology*, **1995**, Vol. 28(3), pp. 530 - 537.
- [120] S. Tosti, F. Borgognoni, F. Marini, M. Sansovini, A. Santucci et A. Tati, « Associated document to the supply of a membrane reactor », *ENEA*, Frascati, **2011**.
- [121] M. Glugla, I. R. Cristescu, I. Cristescu et D. Demange, « Hydrogen isotope separation by permeation through palladium membranes », *Journal of Nuclear Materials*, **2006**, Vol. 355, pp. 47 - 53.
- [122] J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs* 2e ed., Paris: *Tec Doc*, **1993**.
- [123] COMSOL, *Multicomponent Transport : Separation through dialysis*, *COMSOL Inc.*, **2012**.
- [124] H. Zhang, A. Ying et M. A. Abdou, « Integrated simulation of tritium permeation in solid breeder blankets », *Fusion Engineering and Design*, **2010**, Vol. 85(10-12), pp. 1711 - 1715.
- [125] S. Sachdev, S. Pareek, B. Mahadevan et A. Deshpande, *Modeling and Simulation of Single Phase Fluid Flow and Heat Transfer in Packed Beds*, Bangalore: *Proceedings of the 2012 COMSOL Conference*, **2012**.

- [126] A. Jafari, P. Zamankhan, S. M. Mousavi et K. Pietarinen, « Modeling and CFD simulation of flow behavior and dispersivity through randomly packed bed reactors », *Chemical Engineering Journal*, **2008**, Vol. 144, pp. 476-482.
- [127] R. B. Bird, W. E. Stewart et E. N. Lightfoot, Transport phenomena, New York: *John Wiley and Sons*, **1960**.
- [128] G. Ertl, H. Knözinger et J. Weitkamp, Handbook of heterogeneous catalysis 2nd ed. - Vol. 3, Weinheim: *Wiley-VCH Verlag GmbH*, **2008**.
- [129] G. F. Froment, Analysis and Design of Fixed Bed Catalytic Reactors, Washington: *American Chemical Society*, **1972**, pp. 1-55.
- [130] O. Levenspiel, « G/S reactor models - packed beds, bubbling fluidized beds, turbulent fluidized beds and circulating (fast) fluidized beds », *Powder Technology*, **2002**, Vol. 122, pp. 1-9.
- [131] G. Froment, K. Bischoff et J. De Wilde, Chemical reactor Analysis and Design, 3rd ed., *John Wiley and Sons*, **2011**.
- [132] M. Bowker, The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis, Oxford: *Oxford University Press*, **1998**.
- [133] N. Itoh, W.-C. Xu et K. Haraya, « Radial Mixing Diffusion of Hydrogen in a Packed-Bed Type of Palladium Membrane Reactor », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1994**, Vol. 33, pp. 197-202.
- [134] L. Young et B. Finlayson, « Axial dispersion in non-isothermal packed bed chemical reactors », *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **1973**, Vol. 12, pp. 412-422.
- [135] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, New York: *John Wiley and Sons*, **1998**.
- [136] J. Carberry et ., M. Wendel, « A computer model of the fixed bed catalytic reactor: the adiabatic and quasi-adiabatic cases », *AIChE Journal*, **1963**, Vol. 9, pp. 129-133.
- [137] D. Mears, « Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors », *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **1971**, Vol. 4, pp. 541-547.
- [138] P. Danckwerts, « Continuous flow systems—distribution of residence times », *Chemical Engineering Science*, **1953**, Vol. 2(1), p. 1–13.
- [139] K. Kizu et T. Tanabe, « Deuterium permeation through metals under hydrogen counter flow », *Journal of Nuclear Materials*, **1999**, Vol. 266-269, pp. 561 - 565.
- [140] C. E. Schwartz et J. M. Smith, « Flow Distribution in Packed Beds », *Industrial and Engineering Chemistry*, **1953**, Vol. 45(6), p. 1209–1218.
- [141] R. W. Fahien et I. M. Stankovic, « An equation for the velocity profile in packed columns », *Chemical Engineering Science*, **1979**, Vol. 34(11), pp. 1350 - 1354.
- [142] R. F. Benenati et C. B. Brosilow, « Void fraction distribution in beds of spheres », *AIChE Journal*, **1962**, Vol. 8(3), pp. 359 - 361.
- [143] J. Lerou et G. F. Froment, « Velocity, temperature and conversion profiles in fixed bed catalytic reactors », *Chemical Engineering Science*, **1977**, Vol. 32(8), pp. 853 - 861.
- [144] C. McGreavy, E. A. Foumeny et K. H. Javed, « Characterization of transport properties for fixed bed in terms of local bed structure and flow distribution », *Chemical Engineering Science*, **1986**, Vol. 41(4), pp. 787-797.

- [145] M. L. Hunt et C. L. Tien, « Non Darcian flow, heat and mass transfer in catalytic packed bed reactors », *Chemical Engineering Science*, **1990**, Vol. 45(1), pp. 55 - 63.
- [146] T. P. Tiemersma, C. S. Patil et M. van Sint Annaland, « Modelling of packed bed membrane reactors for autothermal production of ultrapure hydrogen », *Chemical Engineering Science*, **2006**, Vol. 61, p. 1602 - 1616.
- [147] U. Kürten, « Modeling of packed bed membrane reactors : Impact of oxygen distribution on conversion and selectivity in partial oxidation systems », *PhD Thesis - University of Twente*, The Netherlands, **2003**.
- [148] DIPPR-801, « Données issues de la base L08+ du logiciel ProSim (version "publique" de la base de Données DIPPR 801 de l'AIChE) », **2008**,
- [149] R. C. Reid, J. M. Prausnitz et T. K. Sherwood, The properties of gases and liquids 4th ed., *McGRAW HILL*, **1977**.
- [150] NIST, « NIST Chemistry Webbook », [En ligne]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. [Accès le 08 2014].
- [151] B. Le Neindre, « Constantes physiques des fluides purs : points critiques », *Techniques de l'ingénieur*, **2002**, Vol. K693,
- [152] J. Kestin et A. Nagashima, « Viscosity of the Isotopes of Hydrogen and their Intermolecular Force Potentials », *The Physics of Fluids*, **1964**, Vol. 7(5), pp. 730 - 734.
- [153] T. I. A. f. t. P. o. W. a. S. (IAPWS), « Release : Values of Temperature, Pressure and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at their Respective Critical Points », *Disponible en ligne : <http://www.iapws.org/release.html>*, **1992**.
- [154] H. W. Xiang, « Vapor pressure and critical point of tritium oxide », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **2003**, Vol. 32(4), pp. 1707 - 1711.
- [155] E. Keszei, Chapter 8 : Equilibria of chemical reactions, Berlin: *Springer*, **2012**, pp. 218 - 220.
- [156] « PARDISO User Guide Version 4.1.2 », [En ligne]. Available: <http://www.pardiso-project.org/index.php?p=manual>.
- [157] D. J. Gunn, « Axial and radial dispersion in fixed beds », *Chemical Engineering Science*, **1987**, Vol. 42(2), pp. 363 - 373.
- [158] B. d. Darwent, « Bond Dissociation Energies in Simple Molecules », *U.S. National Bureau of Standards*, Washington, **1970**.
- [159] J. Zhang, D. Liu, M. He, H. Xu et W. Li, « Experimental and simulation studies on concentration polarization in H₂ enrichment by highly permeable and selective Pd membranes », *Journal of Membrane Science*, **2006**, Vol. 274, pp. 83-91.
- [160] W.-H. Chen, W.-Z. Syu et C.-I. Hung, « Numerical characterization on concentration polarization of hydrogen permeation in a Pd-based membrane tube », *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, Vol. 36(22), pp. 14734 - 14744.
- [161] M. Nishikawa, T. Shiraishi et K. Murakami, « Solubility and Separation Factor of Protium-Deuterium Binary Component System in Palladium », *Journal of Nuclear Science and Technology*, **1996**, Vol. 33(6), pp. 504-510.
- [162] T. Takeda et J. Iwatsuki, « Counter permeation of deuterium and hydrogen through inconel 600 », *Nuclear Technology*, **2004**, Vol. 146, pp. 83-95.

- [163] G. Bouchoux et M. Sablier, « Spectrométrie de masse : Principe et appareillage », *Techniques de l'ingénieur*, P2645, **2005**.
- [164] C. Stumpf et G. Labarraque, « La métrologie analytique inorganique par spectrométrie de masse ICP/MS ; Seconde phase de développement », *Revue Française de Métrologie*, **2005**, Vol. 1, pp. 7 - 17.
- [165] I. Cristescu, I.-R. Cristescu, C. J. Caldwell-Nichols, R. D. Penzhorn et U. Tamm, « Investigation of Separation Performances of Various Isotope Exchange Catalysts for the Deuterium-Hydrogen System », *6th International Conference on Tritium Science and Technology*, **2001**, (Tsukuba, Japan).
- [166] Hiden Analytical, « Quadrupole Mass Spectrometry Concepts », [En ligne]. Available: <http://www.hidenanalytical.com/en/tech-data/key-concepts/how-an-rga-works>. [Accès le 10 2013].
- [167] S. Lafortune, F. Guillon, J.-L. Milton, M. Moreira, P. Agrinier, H. Schneider et H. Catalette, « Un nouvel instrument d'analyse par spectrométrie de masse des gaz rares dissous dans l'eau ou des saumures », **2007**, [En ligne]. Available: http://lafortun.free.fr/these/SL_Poster_TIE07.pdf. [Accès le 10 2014].
- [168] JCGM, Évaluation des données de mesure - Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, *Bureau International des Poids et Mesures (BIPM)*, **2008**.
- [169] J.-P. Lecoutre, Statistiques et probabilité 5e ed., Paris: *Dunod*, **2012**.
- [170] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith et W. A. Wakeham, Intermolecular Forces : Their Origin and Determination, Oxford: *Clarendon Press*, **1981**.
- [171] S. Chapman et T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, London: *Cambridge University Press*, **1970**.
- [172] C. L. Tien et J. H. Lienhard, Statistical Thermodynamics - Revised printing, Washington, D.C.: *CRC Press*, **1979**, p. 413.
- [173] W. B. Brower, Theory, Tables And Data For Compressible Flow, *Hemisphere Publishing Corporation*, **1990**.
- [174] M. J. Assael, S. Mixafendi et W. A. Wakeham, « The viscosity and thermal conductivity of normal hydrogen in the limit of zero density », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1986**, Vol. 15(4), pp. 1315-1322.
- [175] L. I. Stiel et G. Thodos, « Viscosity of hydrogen in the gaseous and liquid states for temperatures up to 5000K », *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **1963**, Vol. 2(3), pp. 233 - 237.
- [176] R. A. Svehla, « NASA Technocal report R-132 », *Lewis Research Center*, Clevelan, Ohio, **1962**.
- [177] R. A. Svehla, « Transport Coefficients for the NASA Lewis Chemical Equilibrium Program », *Lewis Research Center*, Cleveland, Ohio, **1995**.
- [178] M. J. Assael, S. Mixafendi et W. A. Wakeham, « The viscosity and thermal conductivity of normal deuterium in the limit of zero density », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1987**, Vol. 16(2), pp. 189 - 192.
- [179] T. -H. Chung, M. Ajlan, L. L. Lee, K. Starling et E., « Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1988**, Vol. 27(4), pp. 671 - 679.

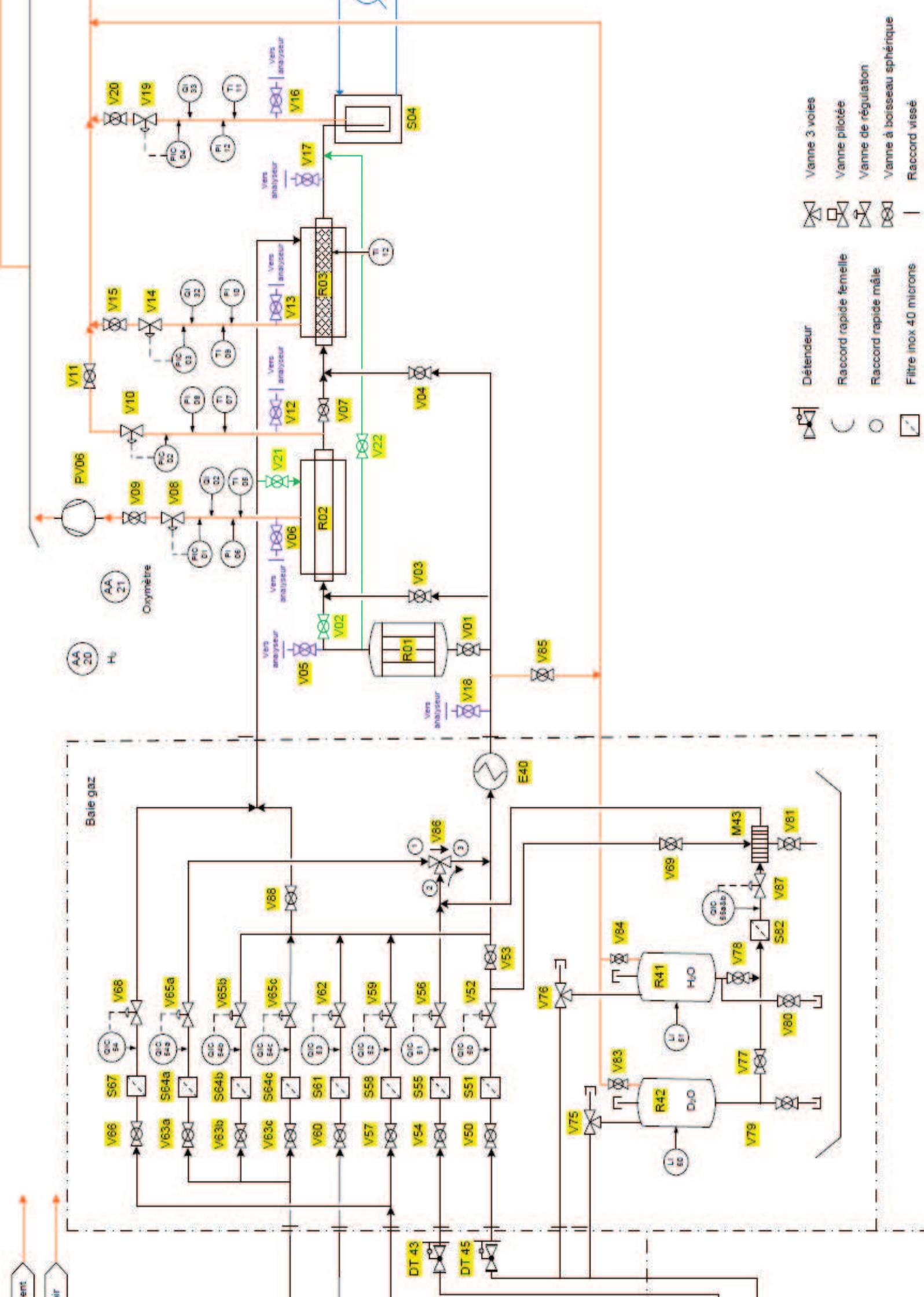
- [180] P. D. Neufeld, A. R. Janzen et R. A. Aziz, « Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega_{(l,s)}$ for the Lennard-Jones (12-6) Potential », *The Journal of Chemical Physics*, **1972**, Vol. 57, pp. 1100 - 1102.
- [181] C. R. Wilke, « A viscosity equation for gas mixtures », *The Journal of Chemical Physics*, **1950**, Vol. 18(4), pp. 517 - 519.
- [182] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley-Interscience, **1964**.
- [183] E. A. Mason, « Higher Approximations for the Transport Properties of Binary Gas Mixtures. II. Applications », *Journal of Chemical Physics*, **1957**, Vol. 27, pp. 782 - 190.
- [184] T. R. Marrero et E. A. Mason, « Gaseous diffusion coefficients », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1972**, Vol. 1(1), pp. 3 - 118.
- [185] C. R. Wilke et C. Y. Lee, « Estimation of diffusion coefficient for gases and vapors », *Industrial Engineering Chemistry*, **1955**, Vol. 47, pp. 1253-1257.
- [186] H. G. Rackett, « Equation of State for Saturated Liquids », *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1970**, Vol. 15(4), pp. 514 - 517.
- [187] R. S. Brokaw, « Predicting transport properties of dilute gases », *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **1969**, Vol. 8(2), pp. 240-253.
- [188] F. A. Coutelieri et J. Delgado, *Transport Processes in Porous Media*, Berlin: Springer Berlin Heidelberg, **2012**, p. 236.
- [189] E. Tsotsas et E. U. Schlünder, « On axial dispersion in packed beds with fluid flow », *Chemical Engineering and Progressing*, **1988**, Vol. 24(1), pp. 15-31.
- [190] D. Vortmeyer et E. Haidegger, « Discrimination of three approaches to evaluate heat fluxes for wall-cooled fixed bed chemical reactors », *Chemical Engineering Science*, **1991**, Vol. 46(10), pp. 2651 - 2660 .
- [191] M. F. Edwards et J. F. Richardson, « The correlation of axial dispersion data », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1970**, Vol. 48(4), pp. 466 - 467.
- [192] I. Tosun, *Modeling in Transport Phenomena : A Conceptual Approach* 2nd ed., Amsterdam: Elsevier, **2007**.
- [193] N. Frössling, « Über die Verdunstung fallender Tropfen », *Gerlands Beiträge zur Geophysik*, **1938**, Vol. 52, pp. 170-215.
- [194] W. E. Ranz et W. R. Marshall, «Evaporation from drops,» *Chemical Engineering Progress*, Vol. 48, pp. 141 - 146.1952,
- [195] T. H. Chilton et A. P. Colburn, « Mass transfer (Absorption) coefficients : prediction from data on heat transfer and fluid friction », *Industrial and Engineering Chemistry*, **1934**, Vol. 26(11), pp. 1183 - 1187.
- [196] F. Yoshida, D. Ramaswami et O. A. Hougen, « Temperatures and partial pressures at the surfaces of catalyst particles », *AIChE Journal*, **1962**, Vol. 8(1), pp. 5 - 11.
- [197] O. Solcovà, K. Soukup et P. Schneider, « Axial dispersion in single pellet-string columns packed with unusually shaped porous pellets », *Chemical Engineering Journal*, **2005**, Vol. 110, pp. 11 - 18.
- [198] J. S. Goodling, R. I. Vachon, W. S. Stelpflug et S. J. Ying, « Radial porosity distribution in cylindrical beds packed with spheres », *Powder Technology*, **1983**, Vol. 35, pp. 23 - 29.

- [199] C. L. Tien et M. L. Hunt, « Boundary layer flow and heat transfer in porous beds », *Chemical Engineering and Progress : Process Intensification*, **1987**, Vol. 21(2), pp. 53 - 63.
- [200] L. Roblee, R. Baird et J. Tiern, « Radial porosity variations in packed beds. », *AIChE Journal*, **1958**, Vol. 4, pp. 460 - 464.
- [201] A. Sederman, P. Alexander et L. Gladden, « Structure of packed beds probed by magnetic resonance imaging », *Powder Technology*, **2001**, Vol. 117, pp. 255 -269.
- [202] V. M. H. Govindarao et G. F. Froment, « Voidage profiles in packed bed of spheres », *Chemical Engineering Science*, **1986**, Vol. 41(3), pp. 533 - 539.
- [203] H. Delmas et G. F. Froment, « A simulation model accounting for structural radial nonuniformities in fixed bed reactors », *Chemical Engineering Science*, **1988**, Vol. 43(8), pp. 2281 - 2287.
- [204] G. E. Mueller, « Radial void fraction distributions in randomly packed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers », *Powder Technology*, **1992**, Vol. 72, pp. 269 - 275.
- [205] J. Sodre et J. Parise, « Fluid flow pressure drop through an annular bed of spheres with wall effects », *Experimental Thermal and Fluid Science*, **1998**, Vol. 17(3), pp. 265 - 275.
- [206] D. Vortmeyer et J. Schuster, « Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method », *Chemical Engineering Science*, **1983**, Vol. 38, pp. 1691 - 1699.
- [207] P. Cheng et C. Hsu, « Fully-developed, forced convective flow through an annular packed-sphere bed with wall effects », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **1986**, Vol. 29(12), pp. 1843 - 1853.
- [208] S. Ergun, « Fluid flow through packed columns », *Chemical Engineering Progress*, **1952**, Vol. 48, pp. 89-94.
- [209] I. McDonald, M. El-Sayed, K. Mow et F. Dullien, « Flow through Porous Media-the Ergun Equation Revisited », *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, **1979**, Vol. 18, pp. 199-208.
- [210] I. Kececioglu et Y. Jiang, « Flow Through Porous Media of Packed Spheres Saturated With Water », *Transactions of the ASME*, **1994**, Vol. 116, pp. 164-170.
- [211] J. Comiti et M. Renaud, « A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles », *Chemical Engineering Science*, **1989**, Vol. 44(7), p. 1539 – 1545.
- [212] D. Mehta et M. C. Hawley, « Wall effect in packed columns », *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development*, **1969**, Vol. 8(2), pp. 280 - 282.
- [213] C. F. Chu et K. M. Ng, « Flow in packed bed tubes with small tube to particle diameter ratio », *AIChE Journal*, **1989**, Vol. 35(1), pp. 148 - 158.
- [214] M. Leva, « Pressure drop through packed tubes - Part I. A general correlation », *Chemical Engineering Progress*, **1947**, Vol. 43, pp. 549-554.
- [215] E. A. Foumeny, F. Benyahia, J. A. A. Castro, H. A. Moallemi et S. Roshani, « Correlations of pressure drop in packed beds taking into account the effect of confining wall », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **1993**, Vol. 36(2), pp. 536 - 540.
- [216] B. Einfeld et K. Schnitzlein, « The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds », *Chemical Engineering Science*, **2001**, Vol. 56(14), pp. 4321 - 4329.
- [217] W. Reichelt, « Zur Berechnung des Druckverlustes einphasig durchströmte Kugel- und Zylinder schüttungen », *Chemie Ingenieur Technik*, **1972**, Vol. 44(18), pp. 1068 - 1071.

- [218] H. Yoshida, S. Konishi et Y. Naruse, « Preliminary Design of a Fusion Reactor Fuel Cleanup System By The Palladium-Alloy Membrane Method », *Fusion Science and Technology*, **1983**, Vol. 3(3), pp. 471 - 484.
- [219] F. J. Ackerman et G. J. Koskinas, « A model for predicting the permeation of hydrogen-deuterium-inert gas mixtures through palladium tubes », *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **1972**, Vol. 11(3), pp. 332 - 338.

Table des annexes

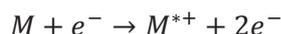
Annexe 1 : Plan de circulation des fluides du banc d'essais RCM-D1	- 127 -
Annexe 2 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à filtre quadripolaire	- 129 -
A2 - A. Ionisation par impact électronique	- 129 -
A2 - B. Filtre quadripolaire	- 130 -
A2 - C. Détection	- 131 -
Annexe 3 : Évaluation des incertitudes-types du pilote RCM-D1	- 133 -
A3 - A. Évaluation de type A de l'incertitude-type	- 133 -
A3 - B. Évaluation de type B de l'incertitude-type.....	- 134 -
A3 - C. Évaluation de l'incertitude-type composée	- 135 -
A3 - D. Incertitude-type élargie	- 135 -
A3 - E. Détermination de l'incertitude-type élargie des mesurandes du pilote RCM-D1.....	- 135 -
A3 - E. 1) Incertitude sur la mesure de la température	- 136 -
A3 - E. 2) Incertitude sur la mesure de la pression statique.....	- 136 -
A3 - E. 3) Incertitude sur les mesures de débits.....	- 137 -
A3 - E. 4) Incertitude sur les mesures de compositions	- 138 -
A3 - E. 4) a Incertitude type de la composition en diprotium (H_2)	- 139 -
A3 - E. 4) b Incertitude type de la composition en deutériure d'hydrogène (HD).....	- 141 -
A3 - E. 4) c Incertitude composée de la composition en dideutérium (D_2).....	- 142 -
A3 - E. 4) d Incertitude composée de la composition en eau légère (H_2O)	- 143 -
A3 - E. 4) e Incertitude composée de la composition en eau deutérée (HDO).....	- 144 -
A3 - E. 4) f Incertitude composée de la composition en eau lourde (D_2O)	- 145 -
A3 - E. 4) g Incertitude composée de la composition en diazote (N_2).....	- 145 -
Annexe 4 : Synthèse des résultats de la campagne d'essais	- 146 -
Annexe 5 : Paramètres du modèle	- 152 -
A5 - A. Propriétés de transport.....	- 152 -
A5 - B. Profil de porosité	- 165 -
A5 - C. Perte de charge.....	- 168 -



Annexe 2 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à filtre quadripolaire

A2 - A. Ionisation par impact électronique

Une fois les molécules admises dans la chambre d'ionisation, elles vont traverser un faisceau d'électrons émis par un filament en Tungstène chauffé par effet ohmique (cf. Figure 78). Ce mode d'ionisation, appelé impact électronique, va permettre d'arracher un électron de la dernière couche de valence de la molécule M. Il en résulte alors un ion moléculaire (ou ion parent) M^{*+} .



Afin d'assurer l'ionisation de la plupart des molécules entrant dans la chambre, les électrons sont émis avec une énergie de 70 eV. Or, l'énergie de première ionisation des isotopologues de l'eau est de l'ordre de 12 eV alors que celle du dihydrogène et du diazote atteint 15 eV. L'excès d'énergie transmis lors de l'impact va accroître l'énergie interne de l'ion parent qui va être dissipée par fragmentation de ce dernier.

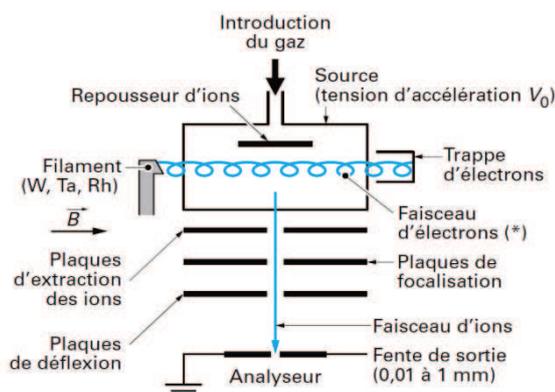
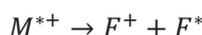


Figure 78 - Schéma de principe d'une chambre d'ionisation à impact électronique [163]



Il en résulte alors l'apparition de fragments (ou ions fils) chargés F^+ et neutres F^* . Ces derniers, ainsi que les molécules non ionisées, sont évacués par le système de pompage. La pompe turbomoléculaire permet en outre de maintenir une pression totale très faible dans la chambre limitant ainsi les risques de collision entre espèces ioniques qui conduirait à leur destruction.

Dans le cadre de cette étude, tous les ions produits ont une charge $z=1$ mais la fragmentation reste cependant problématique. En effet, la Figure 79 représente le spectre de masse de l'eau lourde. Lors de son ionisation, cette molécule a produit un pic parent à $m/z=20$ mais également des fragments aux masses $m/z = 2, 18$ et 19 correspondant respectivement aux pics parents des molécules H_2 , H_2O et HDO .

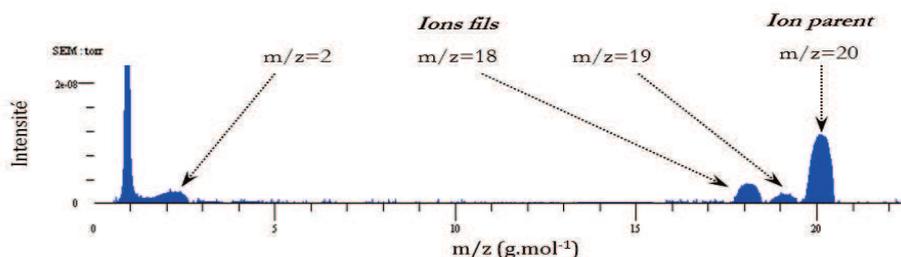


Figure 79 - Spectre de fragmentation de l'eau lourde

Mais l'eau lourde n'est pas la seule espèce à créer des recouvrements de la sorte. En effet, le Tableau 26 donne les abondances de chacun des ions fils normalisées par celle de l'ion parent correspondant. Il apparaît alors que chacun des isotopologues du dihydrogène ou de l'eau produit un fragment détecté à $m/z = 2$. Ceci signifie que lors du post-traitement des résultats, il sera nécessaire de soustraire, de l'intensité mesurée à cette masse, toutes les contributions provenant des autres molécules pour déterminer la teneur en diprotium du courant analysé.

Espèces m/z	H ₂	HD	D ₂	H ₂ O	HDO	D ₂ O	N ₂
2	100%	4,5%	1,8%	10%	16%	32%	0
3	X	100%	0	0	6,5%	0	0
4	0	0	100%	0	0	3,1%	0
18	0	0	0	100%	13%	27%	0
19	0	0	0	0	100%	0	0
20	0	0	0	0	0	100%	0
28	0	0	0	0	0	0	100%

Tableau 26 – Matrice de fragmentation du système N₂-Q₂O-Q₂ pour une intensité du courant parcourant le filament de 150 μA

Pour les hautes concentrations en H₂, l'analyseur mesure une intensité à m/z = 3 non nulle correspondant à la formation d'ions moléculaires H₃⁺ entre la chambre d'ionisation et le filtre quadripolaire [164]. Également constaté par Cristescu et ses collaborateurs [165], l'abondance relative de ce fragment n'est pas constante mais son évolution est donnée dans la partie traitant de l'étalonnage de la chaîne d'analyse.

Tous ces ions ayant une durée de vie de l'ordre de quelques microsecondes [113], il est fondamental de les évacuer en induisant une différence de tension (de l'ordre de 90V) entre le repousseur d'ions et la plaque d'extraction. Ils sont focalisés sous la forme d'un faisceau et accélérés avant d'être éjectés au travers d'une fente de sortie vers le filtre de masse quadripolaire.

A2 - B. Filtre quadripolaire

Un filtre quadripolaire est, comme illustré sur la Figure 80a, composé de 2 paires de barres métalliques équidistantes et parallèles de section hyperbolique entre lesquelles est appliqué un potentiel continu U et un potentiel alternatif radiofréquence V cos(ωt). La description du mouvement des ions traversant le champ électrique induit au sein du filtre est donnée par les équations de Mathieu. Une représentation de leur solution est communément faite en coordonnées réduites selon la Figure 80b montrant l'existence, pour un ion de masse m et de charge z, d'un jeu de couples (U, V) pour lesquels l'ion entre en résonance et traverse le filtre ; on parle alors de zone de stabilité.

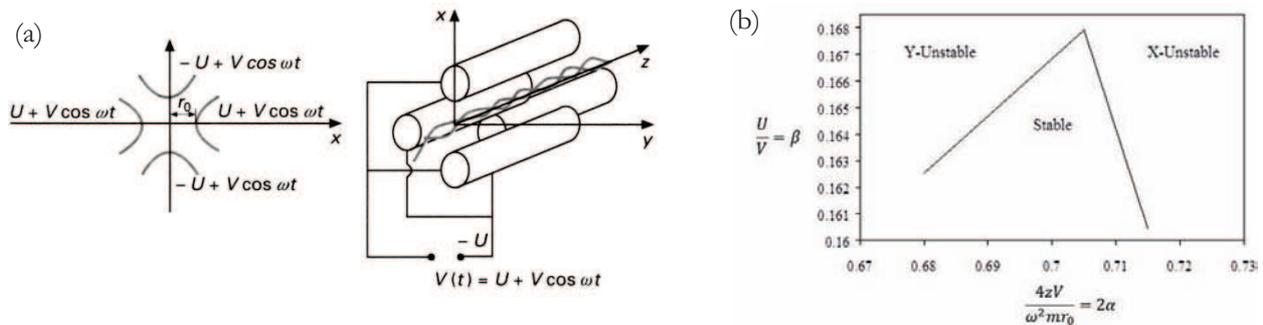


Figure 80 – Schéma de principe [163] d'un filtre quadripolaire (a) et diagramme de stabilité de Mathieu (b) [166]

Ceci correspond aux valeurs pour lesquelles l'ion poursuit une trajectoire oscillante entre les barres. Ce cas de figure est représenté en vert sur la Figure 81. En dehors de ce domaine, les ions sont éjectés et viennent impacter les barres situées sur le plan x0z (cas de figure représenté en rouge) ou sur le plan y0z (cas de figure représenté en vert).

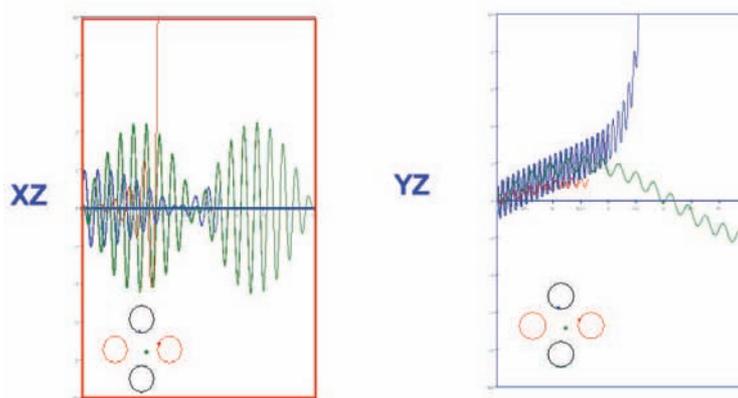


Figure 81 – Exemples de trajectoires d'ions dans un filtre quadripolaire [166]

Lors de l'analyse d'un mélange multiconstituant, les valeurs de U et V vont être constamment modifiées afin de comptabiliser les abondances de tous les ions caractéristiques du mélange. Le temps séparant deux changements de paramètres est conditionné par :

- le temps de stabilisation nécessaire à l'appareil pour effectuer l'ajustement des potentiels aux nouvelles valeurs requises ;
- la quantité d'ions ayant traversé le filtre. Le calculateur intégré à l'appareil n'autorise un changement de paramètres que lorsque la quantité d'ions ayant impacté le détecteur est supérieure à une valeur seuil nécessaire à l'obtention d'une mesure fiable.

Ainsi, plus l'abondance de l'ion recherché sera faible, plus le temps d'analyse sera important. A titre indicatif, dans le cadre des essais menés au cours de cette étude, le temps nécessaire à l'obtention d'une mesure de la composition totale du rétentat du RCM varie de 45 s à 90 s.

A2 - C. Détection

Après avoir traversé le filtre, les ions de rapport m/z donné vont être comptabilisés. Pour ce faire, il est nécessaire de convertir le flux ionique en flux électronique. A cette fin, deux systèmes, représentés sur la Figure 82, sont envisageables :

- la cage de Faraday ; les ions, focalisés par la plaque de définition, pénètrent dans la cage, un tube cylindrique allongé, et vont heurter le fond de la cage pour lui communiquer leur charge. Après amplification, ce courant de décharge est mesuré par un électromètre et converti en pression partielle. Cette dernière n'a cependant que peu de signification car elle dépend d'un coefficient de conversion dont la valeur a été étalonnée avec du diazote dans des conditions de fonctionnement de l'appareil différentes de celles utilisées ici. A titre purement informatif, ce coefficient vaut 10^{-4} A/torr. Ce type de détecteur est viable pour des intensités comprises entre 10^{-7} et 10^{-15} A ;
- le multiplicateur d'électrons ; utilisé lorsque l'abondance des ions issus du filtre sont en limite de détection de la cage de Faraday, ce détecteur utilise les propriétés électroniques du Béryllium pour accroître le flux ionique. Les ions énergétiques issus du filtre vont impacter la cathode de conversion provoquant ainsi l'émission d'électrons secondaires. Ces derniers sont accélérés et dirigés vers l'électrode suivante (dynode). L'impact électron-dynode va à son tour amener à une émission électronique et ce jusqu'à la dernière dynode. Le gain atteint rend le signal exploitable.

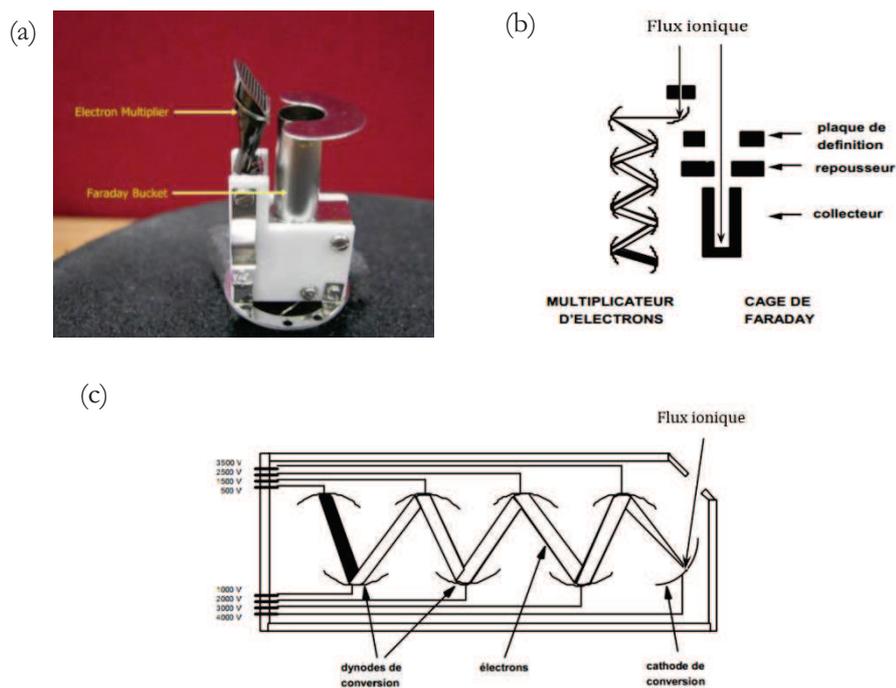


Figure 82 – Photographie [110] (a) et schéma de principe de détecteurs (b) avec une vue détaillée du multiplicateur d'électrons [167] (c)

Dans le cadre de cette étude, des essais préliminaires ont permis de déterminer que la plupart des compositions résiduelles mesurées sont de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-14} torr. Ainsi, à l'exception des solvants (N_2 pour l'alimentation et le rétentat et H_2 pour le perméat), tous les gaz sont analysés par le multiplicateur d'électrons. Ceci permet de diminuer le temps d'analyse car changer de détecteur est une étape chronophage. L'ajustement de la tension entre les dynodes permet de jouer sur l'accélération des électrons réémis et ainsi sur l'inertie des électrons impactant la dynode suivante. Ainsi, accroître cette tension va augmenter l'intensité du signal mesurée.

Annexe 3 : Évaluation des incertitudes-types du pilote RCM-D1

La physique étant déterministe, la réalisation de deux essais consécutifs à conditions opératoires « identiques » devrait conduire à deux résultats rigoureusement identiques. Cependant, les observations expérimentales font apparaître une dispersion dans les résultats des essais. Cette variabilité s'explique par la contribution de grandeurs venant influencer le mesurage et induisant un écart entre la valeur réelle (qu'on obtiendrait par un mesurage parfait impliquant un nombre infini de mesures) et celle obtenue. Cette erreur de mesure, possède deux composantes :

- une fluctuation aléatoire, provenant des variations spatio-temporelles non prévisibles de paramètres influençant la mesure ;
- un biais systématique, provenant d'un étalonnage imparfait, d'une mesure imparfaite d'une grandeur influençant la mesure, d'une erreur humaine systématique.

Afin de considérer l'influence de ces deux contributions, le mesurande est assimilé à une variable aléatoire (qui sera supposée suivre une loi normale) de moyenne μ_0 et d'écart-type σ ; plus la *moyenne* est proche de la valeur cible, plus la mesure est *juste* (quantification du biais) et plus *l'écart-type* est faible, plus la mesure est *fidèle* (quantification de la distribution des mesures).

Cependant, la valeur réelle du mesurande ne peut être déterminée (au même titre que l'erreur associée au mesurage) ; seules des estimations (associées à un niveau de confiance) peuvent être obtenues grâce à la détermination de l'incertitude effectuée sur la mesure. Cette dernière se définit comme suit [168] :

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande

Lors de l'estimation de l'incertitude globale d'un mesurande, il est souvent nécessaire de considérer les sources d'incertitude séparément ; outre la simplification du traitement, cette méthode permet de déterminer le poids relatif de chacune des contributions et peut ainsi être utilisée pour fiabiliser la mesure en identifiant les sources d'incertitudes les plus importantes (e.g. remplacement d'un thermocouple par une sonde PT100 – plus précise - si la gamme de température étudiée le permet). Lorsque chacune de ces contributions est estimée à l'aide d'un écart-type (« paramètre » mentionné dans la définition de l'incertitude), on parle d'incertitude-type.

L'objectif de cette partie est de présenter la méthodologie mise en place pour déterminer ces incertitude-types ainsi que la manière dont elles ont été combinées pour conduire à l'évaluation de l'incertitude-type globale du mesurande.

Les estimations des espérances mathématiques x_i et incertitude-types $u(x_i)$ de chacune des variables influençant la mesure sont estimées à partir de lois représentatives des valeurs possibles pouvant être prises par ces variables X_i . Ces lois peuvent être de deux types :

- statistiques ; elles sont basées sur la distribution statistique des résultats de séries de mesurages. Il s'agit alors d'évaluation de type A de l'incertitude-type $u_A(x_i)$ d'une variable X_i .
- probabilistiques ; la distribution des valeurs est alors présumée par une loi *a priori*. Il s'agit d'évaluation de type B de l'incertitude-type $u_B(x_i)$ d'une variable X_i .

A3 - A. Évaluation de type A de l'incertitude-type

Un bon estimateur de l'espérance mathématique d'une variable (aléatoire) X_i , évaluée à partir des p observations indépendantes $X_{i,k}$, est la moyenne empirique des valeurs prises par cette variable

$$E(X_i) = \bar{X}_i = x_i = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p X_{i,k} \quad A3 - 1$$

En effet, la moyenne arithmétique est un estimateur non biaisé, convergent et efficace [169].

La dispersion des observations individuelles $X_{i,k}$ autour de leur moyenne $E(X_i)$ peut être estimée à partir de l'écart-type expérimental d'une mesure (ou écart-type de répétabilité) s'exprimant :

$$\sigma(X_{i,k}) = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{j=1}^p (X_{i,j} - \bar{X}_{i,j})^2} \quad A3-2$$

D'après le théorème de la limite centrale, la pondération de la relation par la racine du nombre total d'échantillons considérés donne l'écart-type expérimental sur la moyenne :

$$\sigma(\bar{X}_i) = \frac{\sigma(X_{i,k})}{\sqrt{p}} = \frac{1}{\sqrt{p}} \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{j=1}^p (X_{i,j} - \bar{X}_{i,j})^2} \quad A3-3$$

Cet écart-type expérimental sur la moyenne des observations quantifie la manière dont $\bar{X}_i (= x_i)$ représente au mieux l'espérance mathématique de X_i et correspond à son l'incertitude-type de type A notée $u_A(x_i)$; il sera donc utilisé comme estimation de l'écart-type de la loi de probabilité de X_i notée $\sigma(X_i)$.

Outre sa mise en œuvre pour chacune des variables mesurées sur le banc d'essais (i.e. débits, températures, pressions et compositions des différents courants), ce processus a également été utilisé pour la détermination des incertitudes de type A des coefficients d'étalonnage et de la fragmentation des ions parents détaillés au paragraphe II. A. 1. b). Le Tableau 27 et le Tableau 28 en résument respectivement les résultats.

Espèce	$u_A(\hat{k}((m/z)_i, j))$
$\hat{k}(2, H_2)$	0,118
$\hat{k}(3, HD)$	0,281
$\hat{k}(4, D_2)$	0,047
$\hat{k}(18, H_2O)$	0,226
$\hat{k}(19, HDO)$	0,176
$\hat{k}(20, D_2O)$	0,126

Tableau 27 – Incertitude de type A des coefficients d'étalonnage du spectromètre

Espèce j (m/z) _i	$u_A(F(m/z)_i, j)$					
	H ₂	HD	D ₂	H ₂ O	HDO	D ₂ O
2	0	0,041	0,017	0,046	0,326	0,651
3	0	0	0	0	0,035	0
4	0	0	0	0	0	0,053
18	0	0	0	0	0,108	0,215
19	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0

Tableau 28 – Incertitude de type A de la fragmentation des ions parents dans le spectromètre

Lorsque l'estimation des valeurs prises par une variable X ne peut être déterminée à partir d'observations répétées, l'évaluation de l'incertitude type de cette variable ne peut être déterminée par ces outils statistiques ; on effectue alors des hypothèses sur les distributions que peuvent prendre ces valeurs et on utilise des lois de probabilités pour déterminer cette incertitude-type. Il s'agit d'évaluation de type B.

A3 - B. Évaluation de type B de l'incertitude-type

Les évaluations de type B peuvent sembler beaucoup plus subjectives car elles dépendent de l'opérateur et du niveau de maîtrise du processus de mesure (ce qui peut donc, par essence, varier d'un individu à l'autre). En effet, la loi de distribution va dépendre d'un ensemble de considérations telles que :

- les résultats de mesures antérieures ;
- les spécifications du fabricant (dépendances aux variables d'environnement, conseils d'utilisations) ;
- certificats d'étalonnages ;
- la connaissance de la réponse du matériel (et des matériaux) aux sollicitations liées au mesurage ;
- des incertitudes sur des valeurs de référence (issues de la littérature).

Dans ce cas, l'incertitude-type est directement fournie, mais la loi de distribution doit être présumée afin d'obtenir la valeur de l'écart-type correspondant.

$$u_B(\bar{X}_i) = l s(X_i) \quad A3 - 4$$

Avec l le coefficient d'élargissement fonction de la loi de distribution considérée.

La grande majorité des lois utilisées dans les estimations de type B sont de trois types :

- normale (ou Gaussienne). Cas typique des valeurs d'incertitudes-types issues des certificats d'étalonnage. L'intervalle de confiance est alors spécifié par le fournisseur. L'intervalle le plus utilisé reste celui à 95% de confiance communément appelé « intervalle à 2σ » ; la valeur du facteur d'élargissement est alors $l = 1,96$;
- rectangulaire. Distribution la plus pénalisante, elle est utilisée lorsqu'aucune information n'est associée à la valeur de l'incertitude-type ; cette distribution est retenue lorsqu'une incertitude-type est donnée sous la forme $u_B(\bar{X}_i) = \pm X_i$. Dans ce cas, le facteur d'élargissement $l = \sqrt{3}$;
- triangulaire. Appliqué dans un cas intermédiaire aux deux derniers, le coefficient d'élargissement est alors égal à $l = \sqrt{6}$.

Ces deux derniers paragraphes ont mis en avant les deux modes d'évaluation des incertitudes-types des éléments d'une chaîne de mesure. Il reste maintenant à les composer pour déterminer l'incertitude-type sur le mesurande considéré.

A3 - C. Évaluation de l'incertitude-type composée

Lorsque le mesurande est déterminé à partir d'une relation fonctionnelle du type $Y = f(X_i)$ (cas typique de la mesure de composition par spectrométrie de masse), les erreurs sur chacune des variables peuvent s'amplifier ou se compenser. Il est alors nécessaire de tenir compte de la propagation des incertitudes types et ainsi de déterminer l'incertitude-type $u_c(Y)$ de la variable Y par la loi suivante [168] :

$$u_c(Y) = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i}\right)^2 u^2(X_i) + 2 \sum_i \sum_j \frac{\partial Y}{\partial X_i} \frac{\partial Y}{\partial X_j} u(X_i) u(X_j) r(X_i, X_j)} \quad A3 - 5$$

Où $r(X_i, X_j)$ représente le couplage physique entre les variables composant le mesurande. Dans le cadre de cette étude, toutes les variables sont cependant considérées comme non corrélées et ce terme sera négligé.

A3 - D. Incertitude-type élargie

L'incertitude étant déterminée, il est alors possible de définir l'incertitude élargie en utilisant le même type de facteur que précédemment.

$$U(Y) = k u_c(Y) \quad A3 - 6$$

Il est cependant rappelé que la distribution des valeurs pouvant être prises par le mesurande est supposée normale. Ainsi, pour un intervalle de confiance de 95 % (i.e. 95 % de chance qu'un mesurage fournisse une valeur comprise dans l'intervalle $\pm U(Y)$), $k = 1,96$ alors qu'il prend la valeur 3 pour un intervalle de confiance de 99,7 %.

La prochaine section va s'attacher à appliquer la méthode GUM détaillée ci-avant à l'estimation des incertitudes-type élargies de tous les mesurandes utilisés sur le banc d'essais RCM-D1.

A3 - E. Détermination de l'incertitude-type élargie des mesurandes du pilote RCM-D1

Seules 4 types de mesures sont effectués sur le banc d'essais RCM-D1 à savoir : la température, le débit, la pression et la composition. Les paragraphes suivants vont s'attacher leur appliquer les préceptes de la méthode GUM afin de déterminer les incertitudes qui leur sont associées.

A3 - E. 1) Incertitude sur la mesure de la température

Le banc d'essais RCM-D1 est équipé de thermocouples de type K en alliage Chromel/Alumel de classe 1. Afin d'évaluer au mieux la température du mélange gazeux, chaque thermocouple est introduit au travers d'un piquage afin que l'extrémité de la sonde soit en contact direct avec le gaz. Les grandeurs influençant la mesure sont associées au principe même de fonctionnement du thermocouple à savoir : la tolérance du thermocouple et l'erreur de compensation de soudure froide. Celles-ci peuvent être déterminées suite aux règles fixées par la norme NF EN 60-584 :

$$u_{b,tol}(T) = \begin{cases} 1,5 \text{ } ^\circ\text{C} & \text{si } -40 < T(^{\circ}\text{C}) \leq 375 \\ 0,004 T(^{\circ}\text{C}) & \text{si } 375 < T(^{\circ}\text{C}) < 1000 \end{cases} \quad (A3 - 7)$$

De par leurs provenances, ces contributions de type B peuvent être considérées avec un coefficient d'élargissement de 1,96 (distribution normale avec un intervalle de confiance de 95%).

A cette contribution doit également être ajoutée celle relative à l'erreur de lecture. Au vue de la précision de l'affichage du système numérique de contrôle commande, celle-ci est de $u_{b,lecture}(T) = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ et doit être considérée, de par sa nature, avec un coefficient d'élargissement égal à $\sqrt{3}$ (loi rectangulaire).

En y ajoutant l'incertitude-type de type A associée à la moyenne des valeurs effectuée sur la durée de l'essai, l'incertitude élargie sur la mesure de la température se détermine selon la relation :

$$U(T) = 1,96 u_c(T) = 1,96 \sqrt{\left(\frac{u_A(T)}{1,96}\right)^2 + \left(\frac{u_{b,tol}(T)}{1,96}\right)^2 + \left(\frac{u_{b,lecture}(T)}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (A3 - 8)$$

A3 - E. 2) Incertitude sur la mesure de la pression statique

Les mesures de pressions sont effectuées par deux séries de capteurs positionnés en série : des pressostats capacitifs et des régulateurs à capteurs de pressions piézorésistifs. Cette configuration initialement envisagée pour assurer une redondance du mesurage n'a pas été exploitée car la première catégorie de capteurs s'est avérée, après étalonnage, avoir une précision (incluant les approximations de linéarisation de l'étalonnage du capteur ainsi que l'hystérésis de mesure) de $\pm 0,4 \%_{PE}$ alors que la seconde technologie est de $\pm 0,5 \%_{PE}$. Cependant, les pressostats, fournis par la société TC SA (modèle 716-093), ont une étendue standard de 4 bar alors que les régulateurs de pressions, fournis par la société Bronkhorst High-Tech B.V. (gamme El-Press modèle P-502C), ont été spécifiquement étalonnés comme suit :

Courant	TAG	Étendue (bar abs.)	$u_{b,precision}(P)$ (bar abs.)	$u_{b,lecture}(P)$ (bar abs.)
Rétentat perméateur	PIC 02	0,9 - 3	0,011	0,1
Perméat RCM	PIC 03	0,02 - 0,5	0,0024	0,001
Rétentat RCM	PIC 04	0,9 - 3	0,011	0,1

Tableau 29 – Caractéristiques des régulateurs de pressions

Ces incertitudes types ont été déterminées par le fournisseur sur un banc d'étalonnage avec un coefficient d'élargissement égal à 2. En y ajoutant, comme précédemment, les incertitudes types associées à la moyenne des données mesurées au cours de l'essai ainsi que l'erreur de lecture de l'opérateur, il vient l'incertitude type élargie suivante :

$$U(P) = 1,96 u_c(P) = 1,96 \sqrt{\left(\frac{u_A(P)}{1,96}\right)^2 + \left(\frac{u_{b,precision}(P)}{2}\right)^2 + \left(\frac{u_{b,lecture}(P)}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (A3 - 9)$$

A3 - E. 3) Incertitude sur les mesures de débits

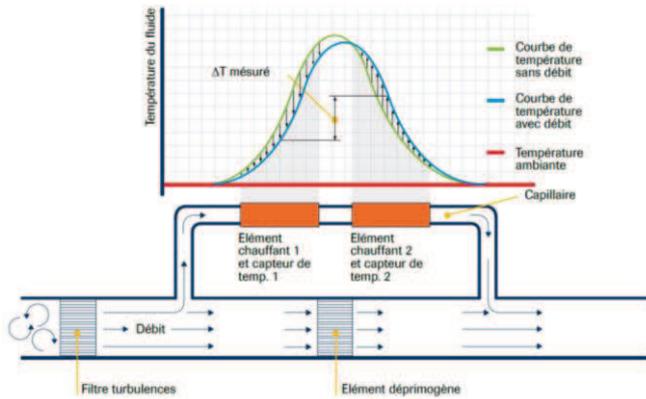
Sur le banc d'essais RCM-D1, les débits sont :

- réglés au sein de la baie de mélange afin d'assurer l'alimentation du banc d'essais à débits
- mesurés en sortie de chaque équipement

Tout le matériel utilisé, également fourni par la société Bronkhorst High-Tech B.V., voit son principe de fonctionnement basé sur la mesure du flux thermique transporté par les molécules de gaz traversant le débitmètre (ou le régulateur de débit). En effet, comme l'illustre la Figure 83, une partie du flux gazeux entrant dans le débitmètre est partiellement dévié au travers d'un capillaire (du fait de la perte de charge induite par un organe déprimogène disposé sur la tuyauterie principale). Dans ce capillaire, le gaz est chauffé par une résistance électrique et reçoit ainsi un flux de chaleur connu. La température de ce gaz est mesurée à deux endroits différents dans ce capillaire. La différence qui en résulte permet, moyennant la connaissance de la capacité calorifique à pression constante du gaz, d'en déduire le débit.

$$\Phi = \dot{M} \frac{C_p}{M} \Delta T = \dot{V} \rho^0 \frac{C_p}{M} \Delta T = \dot{V} \frac{P^0 M}{\mathcal{R} T^0} \frac{C_p}{M} \Delta T = \dot{V} \frac{P^0}{\mathcal{R} T^0} C_p \Delta T \quad (A3 - 10)$$

Dans le cas des régulateurs de débits, le gaz traversant la chaîne de mesure a une composition constante correspondant celle de la bouteille à laquelle il est connecté. En revanche, dans le cas des débitmètres, les compositions sont amenées à évoluer au gré des essais et, par voie de conséquence, les capacités calorifiques des mélanges gazeux qui les traversent. Il est donc théoriquement nécessaire d'actualiser leurs valeurs entre chaque essai. Or, d'après le Tableau 30, il apparaît que ces capacités calorifiques (calculées à 70 °C - température moyenne relevée en entrée des débitmètres - à partir des paramètres fournis dans le Tableau 18) diffèrent très peu.



Espèce	C _p (70 °C) (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
H ₂	29
HD	29,2
D ₂	29,1
H ₂ O	33,8
HDO	36,8
D ₂ O	34,8
N ₂	29,1

Figure 83 - Principe de fonctionnement d'une mesure de débit massique thermique

Tableau 30 – Capacités calorifiques à pression constante des différentes espèces usitées au cours des essais de la campagne gaz pauvres calculés à 70 °C

Ainsi, plutôt que de corréliser la mesure du débitmètre à la composition de son courant, ce qui rendrait l'étape de réconciliation de données bien plus délicate en imposant la mise en place d'une résolution itérative, la capacité calorifique sera considérée constante et cette approximation sera considérée par une incertitude type calculée pour chaque débitmètre. Concernant le débitmètre situé sur le courant du rétentat du RCM, il est étalonné avec du diazote. En considérant que ce courant ne peut contenir plus de 5 %_{mol}. d'eau (teneur voisine de la composition maximale utilisée au cours de la campagne gaz pauvres) il vient l'incertitude type suivante :

$$u_{b, arrondi} c_p (\dot{V}^{ret}) = \frac{y_{HDO} C_{p,HDO} + y_{N_2} C_{p,N_2}}{C_{p,N_2}} - 1 = 1,3 \% \quad (A3 - 11)$$

L'eau est assimilée à de l'HDO car il s'agit du cas le plus pénalisant. Au vue de la précision de la méthode, l'écart-type correspondant sera déduit avec un coefficient d'élargissement de $\sqrt{3}$ (loi rectangulaire).

Pour les débitmètres côté perméat, ils sont étalonnés avec du diprotium. L'incertitude type résultant de l'erreur faite par cette approximation est calculée dans le cas pénalisant pour lequel le courant ne contiendrait que du deutériure d'hydrogène :

$$u_{\text{arrondi } c_p}(\dot{V}^{\text{perm}}) = \frac{C_{p,H_2O}}{C_{p,H_2}} - 1 = 0,7 \% \quad (A3 - 12)$$

Outre cette spécificité, il est également nécessaire de tenir compte de l'incertitude associée à l'étalonnage des débitmètres ou des régulateurs de débits $u_{b,\text{precision}}(\dot{V})$. Ceux-ci ont tous été délivrés avec des certificats de calibration dont les incertitudes-types « à deux sigmas » sont synthétisées ci-dessous :

Courant	État	Modèle	TAG	Gamme de mesure	$u_{b,\text{precision}}(\dot{V})$
Alimentation N ₂	Gaz	F-201-CV	QIC 50	6 – 300 NmL.min ⁻¹	0,4 % _{VL}
Alimentation H ₂	Gaz	F-200-CV	QIC 52	0,06 – 0,3NmL.min ⁻¹	0,35 % _{VL}
Balayage H ₂	Gaz	F-201-CV	QIC 54	0,06 – 0,3NmL.min ⁻¹	0,37 % _{VL}
Alimentation D ₂	Gaz	F-200-CV	QIC 54b	0,02 – 1 NmL.min ⁻¹	0,22 % _{VL}
Alimentation D ₂	Gaz	F-200-CV	QIC 54c	0,06 – 3 NmL.min ⁻¹	0,22 % _{VL}
Alimentation D ₂	Gaz	F-200-CV	QIC 54a	6 – 300 NmL.min ⁻¹	0,51 % _{VL}
Alimentation D ₂ O	Liq	L01-MGD-19-0-20s	QIC 54b	7,5 – 150 NmL.min ⁻¹	0,3 % _{VL}
Alimentation D ₂ O	Liq	L01-MGD-11-0-80s	QIC 54b	75 – 150 NmL.min ⁻¹	0,4 % _{VL}
Perméat RCM	Vap	F-111-B	QI 32	6 – 300 NmL.min ⁻¹	0,35 % _{VL}
Rétentat RCM	Vap	F-111-B	QI 33	10 – 500 NmL.min ⁻¹	0,3 % _{VL}

Tableau 31 – Incertitude-types de type B sur la précision des mesures de débits

L'incertitude type élargie s'exprime alors :

$$U(\dot{V}) = 1,96 u_c(\dot{V}) = 1,96 \sqrt{\left(\frac{u_A(\dot{V})}{1,96}\right)^2 + \left(\frac{u_{b,\text{precision}}(\dot{V})}{2}\right)^2 + \left(\frac{u_{b,\text{arrondi } c_p}(\dot{V})}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (A3 - 13)$$

A3 - E. 4) Incertitude sur les mesures de compositions

Même s'il s'agit sans nul doute de la chaîne de mesure la plus complexe mise en œuvre sur le banc d'essais RCM-D1, elle est, pour cette partie, la plus aisée à traiter. En effet, le paragraphe II. A. 1. c) s'est amplement employé à en détailler le principe de fonctionnement ainsi que les grandeurs d'influence. Il en a résulté autant de formulations de composition qu'il n'y a d'espèces impliquées dans cette étude données par le jeu d'équations (II-3) à (II-9). Les étalonnages de la chaîne ayant exclusivement été effectués avec le banc d'essais, toutes les incertitudes types sont issues d'évaluations de type A. Ainsi, l'incertitude type élargie de chacune des compositions est accessible par propagation directe des incertitudes. Il vient alors :

A3 - E. 4) a Incertitude type de la composition en diprotium (H_2)

$$\begin{aligned}
 U(y_{H_2}) = 1,96 & \sqrt{ \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(2)} \times u(I(2)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(HD, 2)} \times u(F(HD, 2)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(3)} \times u(I(3)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(D_2, 2)} \times u(F(D_2, 2)) \right)^2 } \\
 & + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(4)} \times u(I(4)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(H_2O, 2)} \times u(F(H_2O, 2)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(18)} \times u(I(18)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(HDO, 2)} \times u(F(HDO, 2)) \right)^2 \\
 & + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(19)} \times u(I(19)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(D_2O, 2)} \times u(F(D_2O, 2)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(20)} \times u(I(20)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2}}{\partial \hat{k}(H_2, 2)} \times u(\hat{k}(H_2, 2)) \right)^2
 \end{aligned} \tag{A3 - 14}$$

Avec

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(2)} = \frac{1}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \frac{I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)}{(\hat{k}(H_2, 2) \times DEN)^2} \tag{A3 - 15}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(3)} &= - \frac{F(HD, 2)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \\
 &= - \frac{F(HD, 2) \times DEN}{\left[\frac{1}{\hat{k}(HD, 3)} - \frac{F(HD, 2)}{\hat{k}(H_2, 2)} \right] \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]}
 \end{aligned} \tag{A3 - 16}$$

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(HD, 2)} = \frac{I(3) \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]}{(\hat{k}(H_2, 2) \times DEN)^2} - \frac{I(3)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \tag{A3 - 17}$$

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(D_2, 2)} = \frac{I(4) \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]}{(\hat{k}(H_2, 2) \times DEN)^2} - \frac{I(4)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \tag{A3 - 18}$$

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(4)} = - \frac{F(D_2, 2)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(D_2, 4)} - \frac{F(D_2, 2)}{\hat{k}(H_2, 2)} \right] \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN^2} \quad (A3 - 19)$$

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(H_2O, 2)} = \frac{I(18) \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]}{(\hat{k}(H_2, 2) \times DEN)^2} - \frac{I(18)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \quad (A3 - 20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(18)} &= \frac{F(H_2O, 2)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \\ &= - \frac{F(H_2O, 2)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(H_2O, 18)} - \frac{F(H_2O, 2)}{\hat{k}(H_2, 2)} \right] \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN^2} \quad (A3 - 21) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(HDO, 2)} = \frac{I(19) \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]}{(\hat{k}(H_2, 2) \times DEN)^2} - \frac{I(19)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \quad (A3 - 22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(19)} &= \frac{F(HDO, 2)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \\ &= - \frac{F(HDO, 2)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(HDO, 19)} - \frac{F(HDO, 2)}{\hat{k}(H_2, 2)} \right] \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN^2} \quad (A3 - 23) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial F(D_2O, 2)} = \frac{I(20) \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]}{(\hat{k}(H_2, 2) \times DEN)^2} - \frac{I(20)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \quad (A3 - 24)$$

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial I(20)} = \frac{F(D_2O, 2)}{\hat{k}(H_2, 2) \times DEN} \times \frac{1}{\left[\frac{1}{\hat{k}(D_2O, 20)} - \frac{F(D_2O, 2)}{\hat{k}(H_2, 2)} \right]} \times [I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]^2 \quad (A3 - 25)$$

$$\frac{\partial y_{H_2}}{\partial \hat{k}(H_2, 2)} = \frac{[I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)]^2}{\left(\hat{k}(H_2, 2) \right)^3 \times DEN^2} \times I(20) - \frac{I(2) - F(HD, 2) \times I(3) - F(D_2, 2) \times I(4) - F(H_2O, 2) \times I(18) - F(HDO, 2) \times I(19) - F(D_2O, 2) \times I(20)}{\left(\hat{k}(H_2, 2) \right)^2 \times DEN} \quad (A3 - 26)$$

A3 - E. 4) b Incertitude type de la composition en deutériure d'hydrogène (HD)

$$U(y_{HD}) = 1,96 \sqrt{\left(\frac{\partial y_{HD}}{\partial I(3)} \times u(I(3)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HD}}{\partial F(D_2, 3)} \times u(F(D_2, 3)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HD}}{\partial I(4)} \times u(I(4)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HD}}{\partial F(HDO, 3)} \times u(F(HDO, 3)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HD}}{\partial I(19)} \times u(I(19)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HD}}{\partial F(D_2O, 3)} \times u(F(D_2O, 3)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HD}}{\partial I(20)} \times u(I(20)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HD}}{\partial \hat{k}(HD, 3)} \times u(\hat{k}(HD, 3)) \right)^2} \quad (A3 - 27)$$

Avec
$$\frac{\partial y_{HD}}{\partial I(3)} = \frac{1}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN} \times \frac{I(3) - F(D_2, 3) \times I(4) - F(HDO, 3) \times I(19) - F(D_2O, 3) \times I(20)}{\left(\hat{k}(HD, 3) \times DEN \right)^2} \quad (A3 - 28)$$

$$\frac{\partial y_{HD}}{\partial F(D_2, 3)} = \frac{I(4) \times [I(3) - F(D_2, 3) \times I(4) - F(HDO, 3) \times I(19) - F(D_2O, 3) \times I(20)]}{\left(\hat{k}(HD, 3) \times DEN \right)^2} - \frac{I(4)}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN} \quad (A3 - 29)$$

$$\frac{\partial y_{HD}}{\partial I(4)} = \frac{F(D_2, 3)}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN} \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(D_2, 4)} - \frac{F(D_2, 3)}{\hat{k}(HD, 3)} \right] \times [I(3) - F(D_2, 3) \times I(4) - F(HDO, 3) \times I(19) - F(D_2O, 3) \times I(20)]}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN^2} \quad (A3 - 30)$$

$$\frac{\partial y_{HD}}{\partial F(HDO, 3)} = \frac{I(19) \times [I(3) - F(D_2, 3) \times I(4) - F(HDO, 3) \times I(19) - F(D_2O, 3) \times I(20)]}{(\hat{k}(HD, 3) \times DEN)^2} - \frac{I(19)}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN} \quad (A3 - 31)$$

$$\frac{\partial y_{HD}}{\partial I(19)} = \frac{F(HDO, 3)}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN} - \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(HDO, 19)} - \frac{F(HDO, 3)}{\hat{k}(HD, 3)} \right] \times [I(3) - F(D_2, 3) \times I(4) - F(HDO, 3) \times I(19) - F(D_2O, 3) \times I(20)]}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN^2} \quad (A3 - 32)$$

$$\frac{\partial y_{HD}}{\partial F(D_2O, 3)} = \frac{I(20) \times [I(3) - F(D_2, 3) \times I(4) - F(HDO, 3) \times I(19) - F(D_2O, 3) \times I(20)]}{(\hat{k}(HD, 3) \times DEN)^2} - \frac{I(20)}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN} \quad (A3 - 33)$$

$$\frac{\partial y_{HD}}{\partial I(20)} = \frac{F(D_2O, 3)}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN} - \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(D_2O, 20)} - \frac{F(D_2O, 3)}{\hat{k}(HD, 3)} \right] \times [I(3) - F(D_2, 3) \times I(4) - F(HDO, 3) \times I(19) - F(D_2O, 3) \times I(20)]}{\hat{k}(HD, 3) \times DEN^2} \quad (A3 - 34)$$

$$\frac{\partial y_{HD}}{\partial \hat{k}(HD, 3)} = \frac{[I(3) - F(D_2, 3) \times I(4) - F(HDO, 3) \times I(19) - F(D_2O, 3) \times I(20)]^2}{(\hat{k}(HD, 3))^3 \times DEN^2} - \frac{I(3) - F(D_2, 3) \times I(4) - F(HDO, 3) \times I(19) - F(D_2O, 3) \times I(20)}{(\hat{k}(HD, 3))^2 \times DEN} \quad (A3 - 35)$$

A3 - E. 4) c Incertitude composée de la composition en dideutérium (D_2)

$$U(y_{D_2}) = 1,96 \sqrt{\left(\frac{\partial y_{D_2}}{\partial I(4)} \times u(I(4)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{D_2}}{\partial F(D_2O, 4)} \times u(F(D_2O, 4)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{D_2}}{\partial I(20)} \times u(I(20)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{D_2}}{\partial \hat{k}(D_2, 4)} \times u(\hat{k}(D_2, 4)) \right)^2} \quad (A3 - 36)$$

Avec
$$\frac{\partial y_{D_2}}{\partial I(4)} = \frac{1}{\hat{k}(D_2, 4) \times DEN} \frac{I(4) - F(D_2O, 4) \times I(20)}{(\hat{k}(D_2, 4) \times DEN)^2} \quad (A3 - 37)$$

$$\frac{\partial y_{D_2}}{\partial F(D_2O, 4)} = \frac{I(20) \times [I(4) - F(D_2O, 4) \times I(20)]}{(\hat{k}(D_2, 4) \times DEN)^2} - \frac{I(20)}{\hat{k}(D_2, 4) \times DEN} \quad (A3 - 38)$$

$$\frac{\partial y_{D_2}}{\partial I(20)} = \frac{F(D_2O, 4)}{\hat{k}(D_2, 4) \times DEN} - \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(D_2O, 20)} - \frac{F(D_2O, 4)}{\hat{k}(D_2, 4)} \right] \times [I(4) - F(D_2O, 4) \times I(20)]}{\hat{k}(D_2, 4) \times DEN^2} \quad (A3 - 39)$$

$$\frac{\partial y_{D_2}}{\partial \hat{k}(D_2, 4)} = \frac{[I(4) - F(D_2O, 4) \times I(20)]^2}{(\hat{k}(D_2, 4))^3 \times DEN^2} - \frac{I(4) - F(D_2O, 4) \times I(20)}{(\hat{k}(D_2, 4))^2 \times DEN} \quad (A3 - 40)$$

A3 - E. 4) Incertitude composée de la composition en eau légère (H_2O)

$$U(y_{H_2O}) = 1,96 \sqrt{\left(\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial I(18)} \times u(I(18)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial F(HDO, 18)} \times u(F(HDO, 18)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial I(19)} \times u(I(19)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial F(D_2O, 18)} \times u(F(D_2O, 18)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial I(20)} \times u(I(20)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial \hat{k}(H_2O, 18)} \times u(\hat{k}(H_2O, 18)) \right)^2} \quad (A3 - 41)$$

Avec
$$\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial I(18)} = \frac{1}{\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN} \frac{I(18) - F(HDO, 18) \times I(19) - F(D_2O, 18) \times I(20)}{(\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN)^2} \quad (A3 - 42)$$

$$\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial F(HDO, 18)} = \frac{I(19) \times [I(18) - F(HDO, 18) \times I(19) - F(D_2O, 18) \times I(20)]}{(\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN)^2} - \frac{I(19)}{\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN} \quad (A3 - 43)$$

$$\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial I(19)} = -\frac{F(HDO, 18)}{\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN} - \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(HDO, 19)} - \frac{F(HDO, 18)}{\hat{k}(H_2O, 18)} \right] \times [I(18) - F(HDO, 18) \times I(19) - F(D_2O, 18) \times I(20)]}{\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN^2} \quad (A3 - 44)$$

$$\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial F(D_2O, 18)} = \frac{I(20) \times [I(18) - F(HDO, 18) \times I(19) - F(D_2O, 18) \times I(20)]}{(\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN)^2} - \frac{I(20)}{\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN} \quad (A3 - 45)$$

$$\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial I(20)} = -\frac{F(D_2O, 18)}{\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN} - \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(D_2O, 20)} - \frac{F(D_2O, 18)}{\hat{k}(H_2O, 18)} \right] \times [I(18) - F(HDO, 18) \times I(19) - F(D_2O, 18) \times I(20)]}{\hat{k}(H_2O, 18) \times DEN^2} \quad (A3 - 46)$$

$$\frac{\partial y_{H_2O}}{\partial \hat{k}(H_2O, 18)} = \frac{[I(18) - F(HDO, 18) \times I(19) - F(D_2O, 18) \times I(20)]^2}{(\hat{k}(H_2O, 18))^3 \times DEN^2} - \frac{I(18) - F(HDO, 18) \times I(19) - F(D_2O, 18) \times I(20)}{(\hat{k}(H_2O, 18))^2 \times DEN} \quad (A3 - 47)$$

A3 - E. 4) e Incertitude composée de la composition en eau deutérée (HDO)

$$U(y_{HDO}) = 1,96 \sqrt{\left(\frac{\partial y_{HDO}}{\partial I(19)} \times u(I(19)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HDO}}{\partial F(D_2O, 19)} \times u(F(D_2O, 19)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HDO}}{\partial I(20)} \times u(I(20)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{HDO}}{\partial \hat{k}(HDO, 19)} \times u(\hat{k}(HDO, 19)) \right)^2} \quad (A3 - 48)$$

Avec
$$\frac{\partial y_{HDO}}{\partial I(19)} = \frac{1}{\hat{k}(HDO, 19) \times DEN} - \frac{I(19) - F(D_2O, 19) \times I(20)}{(\hat{k}(HDO, 19) \times DEN)^2} \quad (A3 - 49)$$

$$\frac{\partial y_{HDO}}{\partial F(D_2O, 19)} = \frac{I(20) \times [I(19) - F(D_2O, 19) \times I(20)]}{(\hat{k}(HDO, 19) \times DEN)^2} - \frac{I(20)}{\hat{k}(HDO, 19) \times DEN} \quad (A3 - 50)$$

$$\frac{\partial y_{HDO}}{\partial I(19)} = -\frac{F(D_2O, 19)}{\hat{k}(HDO, 19) \times DEN} - \frac{\left[\frac{1}{\hat{k}(D_2O, 20)} - \frac{F(D_2O, 19)}{\hat{k}(HDO, 19)} \right] \times [I(19) - F(D_2O, 19) \times I(20)]}{\hat{k}(HDO, 19) \times DEN^2} \quad (A3 - 51)$$

$$\frac{\partial y_{HDO}}{\partial \hat{k}(HDO, 19)} = \frac{[I(19) - F(D_2O, 19) \times I(20)]^2}{(\hat{k}(HDO, 19))^3 \times DEN^2} - \frac{I(19) - F(D_2O, 19) \times I(20)}{(\hat{k}(HDO, 19))^2 \times DEN} \quad (A3 - 52)$$

A3 - E. 4) f) Incertitude composée de la composition en eau lourde (D_2O)

$$U(y_{D_2O}) = 1,96 \sqrt{\left(\frac{\partial y_{D_2O}}{\partial I(20)} \times u(I(20)) \right)^2 + \left(\frac{\partial y_{D_2O}}{\partial \hat{k}(D_2O, 20)} \times u(\hat{k}(D_2O, 20)) \right)^2} \quad (A3 - 53)$$

Avec

$$\frac{\partial y_{D_2O}}{\partial I(20)} = \frac{1}{\hat{k}(D_2O, 20) \times DEN} - \frac{I(20)}{(\hat{k}(D_2O, 20) \times DEN)^2} \quad (A3 - 54)$$

$$\frac{\partial y_{D_2O}}{\partial \hat{k}(D_2O, 20)} = \frac{[I(20)]^2}{(\hat{k}(D_2O, 20))^3 \times DEN^2} - \frac{I(20)}{(\hat{k}(D_2O, 20))^2 \times DEN} \quad (A3 - 55)$$

A3 - E. 4) g) Incertitude composée de la composition en diazote (N_2)

$$U(y_{N_2}) = 1,96 \frac{\partial y_{N_2}}{\partial I(28)} \times u(I(28)) \quad (A3 - 56)$$

Avec

$$\frac{\partial y_{N_2}}{\partial I(28)} = \frac{1}{DEN} - \frac{I(28)}{DEN^2} \quad (A3 - 57)$$

Annexe 4 : Synthèse des résultats de la campagne d'essais

Cette annexe récapitule les données mesurées sur le pilote RCM-D1 lors de la campagne « gaz pauvres ». Les 3 premiers tableaux suivants rapportent les données réconciliées utilisées pour déterminer les indicateurs de performances présentés dans ce mémoire alors que les deux derniers donnent, à titre indicatif, les données brutes ainsi que les écarts aux bilans atomiques qui en résultent.

N° essai	Date	Débit total NmL.min ⁻¹	Alimentation			Balayage		Température membrane °C
			D ₂	Composition molaire		Débit total NmL.min ⁻¹	y _{N2} NmL.min ⁻¹	
				D ₂ O	N ₂			
24	05/03/2013	100,5 ± 0,3		0,930% ± 0,007%	99,07% ± 0,01%	99,9 ± 0,2		364,6 ± 1,5
25	07/03/2013	202,6 ± 0,5		0,922% ± 0,005%	99,08% ± 0,01%	199,9 ± 0,4		364,7 ± 1,5
26	08/03/2013	305,8 ± 0,6		0,916% ± 0,004%	99,08% ± 0,01%	299,7 ± 0,6		364,3 ± 1,5
27	11/03/2013	100,1 ± 0,3		0,932% ± 0,006%	99,07% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		382,6 ± 1,5
28	12/03/2013	201,3 ± 0,8		0,928% ± 0,075%	99,07% ± 0,08%	200,0 ± 0,4		382,2 ± 1,5
29	13/03/2013	310,3 ± 0,6		0,903% ± 0,004%	99,10% ± 0,01%	300,1 ± 0,6		382,3 ± 1,5
34	11/04/2013	101,7 ± 0,3		2,753% ± 0,013%	97,25% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		320,3 ± 1,5
35	16/04/2013	100,2 ± 0,4		3,667% ± 0,049%	96,33% ± 0,05%	100,0 ± 0,2		319,1 ± 1,5
42	29/04/2013	100,0 ± 0,3		0,933% ± 0,006%	99,07% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		319,6 ± 1,5
45	23/05/2013	199,8 ± 0,4		0,935% ± 0,005%	99,07% ± 0,00%	200,0 ± 0,4		320,3 ± 1,5
46	24/05/2013	300,7 ± 0,6		0,932% ± 0,004%	99,07% ± 0,00%	300,1 ± 0,6		320,2 ± 1,5
47	27/05/2013	100,5 ± 0,3		0,929% ± 0,007%	99,07% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		344,8 ± 1,5
48	28/05/2013	199,8 ± 0,4		0,935% ± 0,005%	99,07% ± 0,00%	200,0 ± 0,4		344,7 ± 1,5
49	30/05/2013	300,8 ± 0,6		0,931% ± 0,004%	99,07% ± 0,00%	300,1 ± 0,6		344,0 ± 1,5
50	31/05/2013	98,5 ± 0,4		0,949% ± 0,014%	99,05% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		399,4 ± 1,6
51	03/06/2013	197,8 ± 0,6		0,945% ± 0,008%	99,06% ± 0,01%	200,0 ± 0,4		398,8 ± 1,6
52	04/06/2013	301,1 ± 0,6		0,930% ± 0,004%	99,07% ± 0,00%	300,1 ± 0,6		398,5 ± 1,6
58	14/06/2013	99,5 ± 0,3		0,751% ± 0,006%	99,25% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		319,1 ± 1,9
59	17/06/2013	99,6 ± 0,3		0,469% ± 0,005%	99,53% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		319,9 ± 1,5
60	18/06/2013	99,3 ± 0,3		0,282% ± 0,006%	99,72% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		320,1 ± 1,5
61	19/06/2013	100,4 ± 0,3		0,930% ± 0,006%	99,07% ± 0,01%	99,0 ± 0,2	49,4% ± 0,1%	320,0 ± 1,5
62	20/06/2013	100,7 ± 0,3		0,927% ± 0,006%	99,07% ± 0,01%	100,3 ± 0,2	75,1% ± 0,1%	319,8 ± 1,5
63	21/06/2013	100,1 ± 0,3		0,932% ± 0,006%	99,07% ± 0,01%	97,2 ± 0,2	22,7% ± 0,1%	320,5 ± 1,5
64	24/06/2013	99,3 ± 0,5		0,867% ± 0,020%	99,13% ± 0,02%	100,0 ± 0,2		320,5 ± 1,5
65	25/06/2013	100,9 ± 0,3	0,50% ± 0,01%	0,926% ± 0,006%	98,58% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		320,4 ± 1,5
66	26/06/2013	99,9 ± 0,3	0,75% ± 0,02%	0,935% ± 0,010%	98,31% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		320,4 ± 1,5
67	27/06/2013	99,5 ± 0,5	1,01% ± 0,04%	0,926% ± 0,069%	98,07% ± 0,08%	100,0 ± 0,2		320,4 ± 1,5
69	09/07/2013	101,1 ± 0,4	0,25% ± 0,01%	0,923% ± 0,007%	98,83% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		320,4 ± 1,8
70	04/09/2013	98,7 ± 0,3		1,134% ± 0,007%	98,87% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		320,7 ± 1,5
71	05/09/2013	100,4 ± 0,3		1,674% ± 0,009%	98,33% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		320,8 ± 1,5
72	13/09/2013	98,9 ± 0,3		0,943% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		320,6 ± 1,5
73	16/09/2013	98,1 ± 0,3		0,247% ± 0,005%	99,75% ± 0,01%	100,0 ± 0,2		320,9 ± 1,5
74	17/09/2013	99,0 ± 0,3		0,942% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	50,0 ± 0,1		320,8 ± 1,5
75	18/09/2013	99,0 ± 0,3		0,943% ± 0,007%	99,06% ± 0,01%	150,0 ± 0,3		320,6 ± 1,5
76	23/09/2013	98,5 ± 0,3		0,947% ± 0,007%	99,05% ± 0,01%	200,1 ± 0,4		320,5 ± 1,5
77	24/09/2013	98,7 ± 0,3		0,945% ± 0,007%	99,05% ± 0,01%	100,1 ± 0,2		320,7 ± 1,5

Tableau 32 - Données réconciliées relatives aux courants entrant dans le RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres

N° essai	Rétentat								
	Débit total NmL.min ⁻¹	Pression bar abs.	Composition molaire						
			Y _{H2}	Y _{H2}	Y _{D2} (ppmv)	Y _{H2O}	Y _{H2O}	Y _{D2O} (ppmv)	Y _{N2}
24	125,9 ± 0,7	2,71 ± 0,01	20,1% ± 0,4%	0,07% ± 0,02%	1,9 ± 3,5	0,58% ± 0,03%	0,15% ± 0,03%	108 ± 18	79,0% ± 0,4%
25	249,6 ± 1,4	2,72 ± 0,01	18,7% ± 0,4%	0,14% ± 0,04%	4,3 ± 1,3	0,69% ± 0,01%	0,05% ± 0,01%	40 ± 6	80,4% ± 0,4%
26	389,6 ± 2,0	2,73 ± 0,01	21,4% ± 0,4%	0,07% ± 0,02%	1,9 ± 3,5	0,56% ± 0,03%	0,15% ± 0,03%	110 ± 18	77,8% ± 0,4%
27	125,5 ± 0,7	2,72 ± 0,01	20,2% ± 0,4%	0,06% ± 0,02%	1,4 ± 1,2	0,70% ± 0,01%	0,04% ± 0,01%	39 ± 6	79,0% ± 0,4%
28	248,2 ± 1,5	2,73 ± 0,01	18,7% ± 0,4%	0,15% ± 0,04%	3,8 ± 1,2	0,71% ± 0,06%	0,04% ± 0,01%	35 ± 6	80,4% ± 0,4%
29	372,2 ± 2,1	2,73 ± 0,01	16,3% ± 0,4%	0,30% ± 0,09%	12 ± 1,6	0,70% ± 0,01%	0,04% ± 0,01%	38 ± 6	82,6% ± 0,4%
34	124,9 ± 0,8	2,92 ± 0,01	18,3% ± 0,5%	0,21% ± 0,06%	4,2 ± 4,2	2,12% ± 0,02%	0,10% ± 0,02%	133 ± 20	79,2% ± 0,5%
35	124,6 ± 1,2	2,92 ± 0,01	19,1% ± 0,7%	0,46% ± 0,14%	26 ± 5	2,80% ± 0,05%	0,13% ± 0,02%	136 ± 21	77,5% ± 0,7%
42	125,3 ± 0,7	2,72 ± 0,01	20,1% ± 0,4%	0,10% ± 0,03%	1,4 ± 1,3	0,71% ± 0,01%	0,03% ± 0,01%	40 ± 6	79,1% ± 0,4%
45	246,2 ± 1,4	2,72 ± 0,01	18,6% ± 0,4%	0,20% ± 0,06%	6,1 ± 1,6	0,71% ± 0,01%	0,04% ± 0,01%	47 ± 7	80,4% ± 0,4%
46	362,0 ± 2,1	2,72 ± 0,01	16,6% ± 0,5%	0,33% ± 0,09%	16,6 ± 2,0	0,72% ± 0,01%	0,05% ± 0,01%	48 ± 7	82,3% ± 0,5%
47	125,6 ± 0,8	2,72 ± 0,01	19,9% ± 0,5%	0,07% ± 0,02%	0,4 ± 1,3	0,72% ± 0,01%	0,02% ± 0,00%	41 ± 7	79,3% ± 0,5%
48	247,0 ± 1,4	2,72 ± 0,01	18,9% ± 0,4%	0,17% ± 0,05%	4,7 ± 1,4	0,72% ± 0,01%	0,03% ± 0,01%	43 ± 7	80,1% ± 0,4%
49	362,2 ± 2,1	2,72 ± 0,01	16,6% ± 0,5%	0,32% ± 0,09%	15 ± 1,9	0,73% ± 0,01%	0,04% ± 0,01%	45 ± 7	82,3% ± 0,5%
50	123,7 ± 0,8	2,72 ± 0,01	20,3% ± 0,4%	0,07% ± 0,02%	0,8 ± 1,3	0,72% ± 0,01%	0,03% ± 0,01%	42 ± 7	78,9% ± 0,4%
51	244,9 ± 1,5	2,72 ± 0,01	19,2% ± 0,5%	0,14% ± 0,04%	3,6 ± 1,5	0,72% ± 0,01%	0,03% ± 0,01%	45 ± 7	80,0% ± 0,5%
52	362,5 ± 2,1	2,73 ± 0,01	16,7% ± 0,5%	0,28% ± 0,08%	12 ± 1,6	0,74% ± 0,01%	0,03% ± 0,01%	41 ± 6	82,3% ± 0,5%
58	123,2 ± 0,7	2,91 ± 0,01	19,2% ± 0,4%	0,05% ± 0,02%	1 ± 0,8	0,59% ± 0,01%	0,02% ± 0,00%	24 ± 4	80,1% ± 0,4%
59	122,5 ± 0,7	2,92 ± 0,01	18,7% ± 0,4%	0,04% ± 0,01%	1,0 ± 0,6	0,37% ± 0,01%	0,01% ± 0,00%	1 ± 3	80,9% ± 0,4%
60	121,9 ± 0,7	2,92 ± 0,01	18,5% ± 0,4%	0,03% ± 0,01%	0,1 ± 0,4	0,22% ± 0,01%	0,01% ± 0,00%	16 ± 3	81,3% ± 0,4%
61	110,2 ± 0,6	2,92 ± 0,01	8,9% ± 0,5%	0,02% ± 0,01%	0,0 ± 1,1	0,83% ± 0,01%	0,01% ± 0,00%	35 ± 5	90,3% ± 0,5%
62	105,6 ± 0,4	2,91 ± 0,02	4,6% ± 0,3%	0,01% ± 0,00%	1,0 ± 1,2	0,86% ± 0,01%	0,02% ± 0,00%	38 ± 6	94,5% ± 0,3%
63	114,6 ± 0,8	2,92 ± 0,01	12,5% ± 0,6%	0,04% ± 0,01%	0,0 ± 1,2	0,80% ± 0,01%	0,02% ± 0,00%	37 ± 6	86,6% ± 0,6%
64	121,8 ± 0,8	2,92 ± 0,01	18,4% ± 0,5%	0,06% ± 0,02%	0,4 ± 1,1	0,69% ± 0,02%	0,01% ± 0,00%	35 ± 5	80,9% ± 0,5%
65	123,5 ± 0,8	2,92 ± 0,01	18,6% ± 0,5%	0,08% ± 0,02%	1,5 ± 1,2	0,73% ± 0,01%	0,03% ± 0,00%	38 ± 6	80,5% ± 0,5%
66	122,4 ± 0,8	2,92 ± 0,01	18,9% ± 0,5%	0,09% ± 0,03%	1,8 ± 1,2	0,74% ± 0,01%	0,02% ± 0,00%	37 ± 6	80,3% ± 0,5%
67	121,5 ± 0,9	2,92 ± 0,01	18,8% ± 0,5%	0,10% ± 0,03%	2,4 ± 1,2	0,73% ± 0,06%	0,03% ± 0,00%	37 ± 6	80,3% ± 0,5%
69	124,3 ± 0,8	2,91 ± 0,01	18,8% ± 0,5%	0,07% ± 0,02%	0,7 ± 1,2	0,73% ± 0,01%	0,02% ± 0,00%	36 ± 6	80,4% ± 0,5%
70	123,3 ± 0,8	2,92 ± 0,01	19,9% ± 0,5%	0,08% ± 0,02%	0,7 ± 1,3	0,89% ± 0,01%	0,01% ± 0,00%	40 ± 6	79,1% ± 0,5%
71	124,1 ± 0,8	2,92 ± 0,01	19,0% ± 0,5%	0,12% ± 0,03%	1,4 ± 2,1	1,32% ± 0,01%	0,02% ± 0,00%	66 ± 10	79,6% ± 0,5%
72	123,0 ± 0,8	2,92 ± 0,01	19,5% ± 0,5%	0,07% ± 0,02%	0,4 ± 1,2	0,74% ± 0,01%	0,01% ± 0,00%	39 ± 6	79,7% ± 0,5%
73	122,0 ± 0,7	2,92 ± 0,01	19,5% ± 0,4%	0,04% ± 0,01%	1,0 ± 0,5	0,19% ± 0,00%	0,01% ± 0,00%	1 ± 3	80,2% ± 0,4%
74	121,7 ± 0,5	2,92 ± 0,01	18,3% ± 0,2%	0,28% ± 0,08%	12 ± 1,5	0,74% ± 0,01%	0,02% ± 0,00%	37 ± 6	80,6% ± 0,2%
75	124,2 ± 1,0	2,92 ± 0,01	20,3% ± 0,6%	0,05% ± 0,02%	1,1 ± 1,9	0,72% ± 0,02%	0,03% ± 0,02%	38 ± 9	78,9% ± 0,6%
76	124,2 ± 1,1	2,92 ± 0,01	20,6% ± 0,7%	0,04% ± 0,01%	1,0 ± 1,1	0,74% ± 0,01%	0,01% ± 0,00%	1 ± 6	78,6% ± 0,7%
77	122,9 ± 0,8	2,94 ± 0,01	19,6% ± 0,5%	0,07% ± 0,02%	0,5 ± 1,1	0,75% ± 0,01%	0,01% ± 0,00%	34 ± 5	79,5% ± 0,5%

Tableau 33 - Données réconciliées relatives au rétentat du RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres

N° essai	Perméat					
	Débit total NmL.min ⁻¹	Pression bar abs.	Composition			
			YH2	YHD	YD2	YN2
24	74,5 ± 0,6	0,50 ± 0,01	98,1% ± 0,1%	1,7% ± 0,1%	0,19% ± 0,01%	
25	152,9 ± 1,3	0,50 ± 0,01	98,1% ± 0,1%	1,7% ± 0,1%	0,19% ± 0,01%	
26	215,8 ± 1,8	0,50 ± 0,01	98,0% ± 0,1%	1,8% ± 0,1%	0,17% ± 0,01%	
27	74,6 ± 0,6	0,50 ± 0,01	97,9% ± 0,1%	1,9% ± 0,1%	0,22% ± 0,02%	
28	153,1 ± 1,3	0,50 ± 0,01	98,1% ± 0,2%	1,8% ± 0,2%	0,18% ± 0,01%	
29	238,2 ± 2,0	0,50 ± 0,01	98,3% ± 0,1%	1,5% ± 0,1%	0,15% ± 0,01%	
34	76,8 ± 0,7	0,50 ± 0,01	94,2% ± 0,2%	4,9% ± 0,2%	0,90% ± 0,06%	
35	75,6 ± 1,1	0,50 ± 0,01	93,3% ± 0,4%	4,8% ± 0,4%	1,94% ± 0,14%	
42	74,7 ± 0,7	0,50 ± 0,01	97,9% ± 0,1%	1,9% ± 0,1%	0,20% ± 0,01%	
45	153,6 ± 1,3	0,50 ± 0,01	98,2% ± 0,1%	1,7% ± 0,1%	0,19% ± 0,01%	
46	238,8 ± 2,0	0,50 ± 0,01	98,4% ± 0,1%	1,4% ± 0,1%	0,16% ± 0,01%	
47	75,0 ± 0,7	0,51 ± 0,01	97,9% ± 0,1%	1,9% ± 0,1%	0,22% ± 0,02%	
48	152,8 ± 1,3	0,50 ± 0,01	98,1% ± 0,1%	1,7% ± 0,1%	0,19% ± 0,01%	
49	238,7 ± 2,0	0,50 ± 0,01	98,4% ± 0,1%	1,5% ± 0,1%	0,16% ± 0,01%	
50	74,8 ± 0,7	0,50 ± 0,01	97,9% ± 0,1%	1,9% ± 0,1%	0,22% ± 0,02%	
51	153,0 ± 1,4	0,51 ± 0,01	98,1% ± 0,1%	1,7% ± 0,1%	0,21% ± 0,01%	
52	238,7 ± 2,0	0,50 ± 0,01	98,3% ± 0,1%	1,5% ± 0,1%	0,17% ± 0,01%	
58	76,2 ± 0,7	0,50 ± 0,01	98,3% ± 0,0%	1,5% ± 0,0%	0,15% ± 0,01%	
59	77,1 ± 0,6	0,50 ± 0,01	99,0% ± 0,0%	1,0% ± 0,0%	0,08% ± 0,01%	
60	77,4 ± 0,6	0,51 ± 0,01	99,4% ± 0,0%	0,6% ± 0,0%	0,04% ± 0,00%	
61	89,2 ± 0,6	0,50 ± 0,01	43,1% ± 0,4%	1,9% ± 0,0%	0,05% ± 0,00%	54,9% ± 0,4%
62	95,4 ± 0,4	0,50 ± 0,01	19,3% ± 0,3%	1,8% ± 0,0%	0,08% ± 0,01%	78,9% ± 0,3%
63	82,7 ± 0,7	0,51 ± 0,01	71,2% ± 0,3%	2,0% ± 0,0%	0,07% ± 0,01%	26,7% ± 0,2%
64	77,5 ± 0,7	0,51 ± 0,01	98,1% ± 0,1%	1,6% ± 0,1%	0,23% ± 0,02%	
65	77,4 ± 0,7	0,50 ± 0,05	96,8% ± 0,1%	2,8% ± 0,1%	0,37% ± 0,03%	
66	77,5 ± 0,7	0,51 ± 0,01	96,3% ± 0,1%	3,2% ± 0,1%	0,47% ± 0,03%	
67	78,0 ± 0,8	0,51 ± 0,01	95,9% ± 0,2%	3,6% ± 0,2%	0,56% ± 0,04%	
69	76,8 ± 0,7	0,50 ± 0,01	97,3% ± 0,1%	2,4% ± 0,1%	0,27% ± 0,02%	
70	75,4 ± 0,7	0,50 ± 0,01	97,5% ± 0,1%	2,2% ± 0,1%	0,31% ± 0,02%	
71	76,3 ± 0,8	0,51 ± 0,01	96,4% ± 0,1%	3,0% ± 0,1%	0,55% ± 0,04%	
72	76,0 ± 0,7	0,51 ± 0,01	97,9% ± 0,1%	1,8% ± 0,1%	0,24% ± 0,02%	
73	76,1 ± 0,6	0,50 ± 0,01	99,48% ± 0,02%	0,49% ± 0,02%	0,034% ± 0,002%	
74	27,4 ± 0,4	0,50 ± 0,01	95,4% ± 0,4%	3,8% ± 0,4%	0,81% ± 0,06%	
75	124,8 ± 1,0	0,50 ± 0,01	98,7% ± 0,0%	1,2% ± 0,0%	0,11% ± 0,01%	
76	174,4 ± 1,1	0,50 ± 0,01	99,0% ± 0,0%	0,9% ± 0,0%	0,08% ± 0,01%	
77	75,8 ± 0,7	0,50 ± 0,01	97,9% ± 0,1%	1,8% ± 0,1%	0,24% ± 0,02%	

Tableau 34 - Données réconciliées relatives au perméat du RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres

N° essai	Rétentat									
	Débit total NmL.min ⁻¹	Pression bar abs.	Composition molaire						YD2O (ppmv)	YN2
			YH2	YHD	YD2 (ppmv)	YH2O	YHDO	YD2O (ppmv)		
24	124,1 ± 1,3	2,71 ± 0,01	18,8% ± 1,7%	0,07% ± 0,03%	1,7 ± 6,4	0,85% ± 0,27%	0,07% ± 0,02%	53 ± 18	80,2% ± 0,1%	
25	247,2 ± 1,8	2,72 ± 0,01	17,4% ± 1,8%	0,15% ± 0,08%	4,3 ± 2,6	0,72% ± 0,36%	0,05% ± 0,02%	40 ± 12	81,7% ± 0,0%	
26	387,6 ± 2,5	2,73 ± 0,01	18,6% ± 1,9%	0,07% ± 0,04%	1,9 ± 7,0	1,69% ± 0,83%	0,16% ± 0,06%	111 ± 36	79,5% ± 0,1%	
27	123,5 ± 1,1	2,72 ± 0,01	19,7% ± 2,0%	0,07% ± 0,04%	1,4 ± 2,5	0,76% ± 0,38%	0,04% ± 0,02%	39 ± 12	79,4% ± 0,1%	
28	247,0 ± 1,8	2,73 ± 0,01	18,4% ± 1,9%	0,15% ± 0,09%	3,8 ± 2,3	0,67% ± 0,34%	0,04% ± 0,02%	36 ± 11	80,8% ± 0,1%	
29	387,1 ± 2,5	2,73 ± 0,01	16,1% ± 1,7%	0,30% ± 0,17%	11,6 ± 2,9	0,65% ± 0,32%	0,04% ± 0,02%	37 ± 11	82,9% ± 0,0%	
34	122,5 ± 1,1	2,92 ± 0,01	18,3% ± 1,7%	0,19% ± 0,07%	4,2 ± 8,7	1,77% ± 1,00%	0,06% ± 0,04%	108 ± 80	79,6% ± 0,0%	
35	123,0 ± 1,0	2,92 ± 0,01	19,0% ± 1,7%	0,30% ± 0,12%	13,3 ± 9,4	1,88% ± 1,06%	0,09% ± 0,05%	131 ± 81	78,7% ± 0,1%	
42	123,9 ± 1,1	2,72 ± 0,01	20,3% ± 2,1%	0,10% ± 0,06%	1,4 ± 2,5	0,66% ± 0,33%	0,03% ± 0,01%	41 ± 12	78,9% ± 0,1%	
45	244,0 ± 1,8	2,72 ± 0,01	19,3% ± 2,0%	0,20% ± 0,12%	6,1 ± 3,1	0,75% ± 0,37%	0,04% ± 0,01%	48 ± 14	79,7% ± 0,1%	
46	360,9 ± 2,5	2,72 ± 0,01	17,3% ± 1,8%	0,34% ± 0,19%	16,7 ± 3,9	0,70% ± 0,35%	0,05% ± 0,02%	49 ± 15	81,6% ± 0,1%	
47	123,4 ± 1,1	2,72 ± 0,01	20,5% ± 3,9%	0,07% ± 0,04%	0,4 ± 1,3	0,70% ± 0,36%	0,02% ± 0,01%	42 ± 14	78,8% ± 1,2%	
48	244,1 ± 1,8	2,72 ± 0,01	19,4% ± 2,0%	0,17% ± 0,10%	4,8 ± 2,8	0,68% ± 0,34%	0,03% ± 0,01%	43 ± 13	79,7% ± 0,0%	
49	360,7 ± 2,5	2,72 ± 0,01	17,2% ± 1,8%	0,33% ± 0,19%	15,3 ± 3,7	0,71% ± 0,35%	0,04% ± 0,01%	45 ± 14	81,7% ± 0,1%	
50	123,3 ± 1,1	2,72 ± 0,01	20,8% ± 2,1%	0,07% ± 0,04%	0,8 ± 2,6	0,70% ± 0,35%	0,03% ± 0,01%	42 ± 13	78,4% ± 0,1%	
51	244,1 ± 1,8	2,72 ± 0,01	20,0% ± 2,0%	0,14% ± 0,09%	3,6 ± 2,9	0,74% ± 0,37%	0,03% ± 0,01%	45 ± 14	79,2% ± 0,1%	
52	361,6 ± 2,5	2,73 ± 0,01	17,3% ± 1,8%	0,29% ± 0,16%	12,0 ± 3,2	0,68% ± 0,34%	0,03% ± 0,01%	42 ± 12	81,7% ± 0,0%	
58	121,6 ± 1,1	2,91 ± 0,01	19,9% ± 1,8%	0,06% ± 0,03%	0,6 ± 1,6	0,53% ± 0,33%	0,01% ± 0,01%	24 ± 16	79,5% ± 0,1%	
59	121,1 ± 1,1	2,92 ± 0,01	18,8% ± 1,7%	0,05% ± 0,02%	<LD	0,41% ± 0,26%	0,01% ± 0,01%	<LD	80,7% ± 0,1%	
60	120,7 ± 1,1	2,92 ± 0,01	18,7% ± 1,7%	0,03% ± 0,01%	0,1 ± 0,8	0,22% ± 0,12%	0,01% ± 0,01%	16 ± 13	81,0% ± 0,0%	
61	109,7 ± 1,1	2,92 ± 0,01	9,6% ± 1,0%	0,02% ± 0,01%	0,0 ± 2,3	0,70% ± 0,44%	0,01% ± 0,01%	35 ± 23	89,7% ± 0,0%	
62	105,1 ± 1,0	2,91 ± 0,02	4,8% ± 0,5%	0,01% ± 0,01%	0,0 ± 2,5	0,71% ± 0,44%	0,02% ± 0,01%	38 ± 25	94,5% ± 0,0%	
63	115,1 ± 1,1	2,92 ± 0,01	14,2% ± 1,3%	0,04% ± 0,02%	0,0 ± 2,4	0,70% ± 0,44%	0,01% ± 0,01%	37 ± 24	85,1% ± 0,0%	
64	121,1 ± 1,1	2,92 ± 0,01	18,0% ± 1,6%	0,06% ± 0,03%	0,4 ± 2,4	0,68% ± 0,04%	0,01% ± 0,01%	35 ± 21	81,3% ± 0,1%	
65	121,0 ± 1,8	2,92 ± 0,01	19,0% ± 2,0%	0,08% ± 0,05%	1,5 ± 2,4	0,65% ± 0,33%	0,03% ± 0,01%	38 ± 12	80,2% ± 0,1%	
66	121,1 ± 1,1	2,92 ± 0,01	19,2% ± 2,0%	0,10% ± 0,05%	1,8 ± 2,3	0,64% ± 0,32%	0,02% ± 0,01%	37 ± 11	80,0% ± 0,1%	
67	121,2 ± 1,1	2,92 ± 0,01	18,7% ± 1,9%	0,11% ± 0,06%	2,4 ± 2,4	0,64% ± 0,32%	0,03% ± 0,01%	37 ± 11	80,5% ± 0,1%	
69	122,3 ± 3,8	2,91 ± 0,01	18,8% ± 1,9%	0,07% ± 0,04%	0,7 ± 2,3	0,68% ± 0,34%	0,02% ± 0,01%	37 ± 11	80,5% ± 0,1%	
70	121,8 ± 1,1	2,92 ± 0,01	21,9% ± 1,9%	0,08% ± 0,04%	0,7 ± 2,6	0,76% ± 0,48%	0,01% ± 0,01%	36 ± 21	77,2% ± 0,1%	
71	122,5 ± 1,1	2,92 ± 0,01	19,5% ± 1,7%	0,12% ± 0,06%	1,5 ± 4,4	1,34% ± 0,84%	0,01% ± 0,01%	61 ± 36	79,0% ± 0,1%	
72	121,5 ± 1,1	2,92 ± 0,01	20,9% ± 1,8%	0,07% ± 0,03%	0,4 ± 2,6	0,80% ± 0,50%	0,01% ± 0,01%	39 ± 26	78,2% ± 0,1%	
73	120,6 ± 1,1	2,92 ± 0,01	21,0% ± 2,1%	0,04% ± 0,02%	<LD	0,20% ± 0,09%	0,01% ± 0,00%	<LD	78,7% ± 0,1%	
74	122,0 ± 1,2	2,92 ± 0,01	21,2% ± 2,1%	0,29% ± 0,16%	12,0 ± 3,0	0,69% ± 0,34%	0,02% ± 0,01%	37 ± 11	77,8% ± 0,1%	
75	121,5 ± 1,2	2,92 ± 0,01	20,3% ± 0,6%	0,05% ± 0,02%	1,1 ± 1,9	0,72% ± 0,02%	0,03% ± 0,02%	38 ± 9	78,9% ± 0,6%	
76	121,2 ± 1,1	2,92 ± 0,01	20,6% ± 0,7%	0,04% ± 0,01%	<LD	0,74% ± 0,01%	0,01% ± 0,00%	<LD	78,6% ± 0,7%	
77	121,2 ± 1,2	2,94 ± 0,01	19,7% ± 0,4%	0,07% ± 0,02%	0,5 ± 1,1	0,75% ± 0,01%	0,01% ± 0,00%	34 ± 11	79,5% ± 0,4%	

Tableau 35 - Données brutes relatives au rétentat du RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres

Annexe IV :

N° essai	Perméat						Écart aux bilans atomiques				
	Débit total NmL.min ⁻¹	Pression bar abs.	Composition			YN ₂	(entrées - sorties)/entrées				
			Y _{H2}	Y _{H2}	Y _{D2}		H	D	O	N ^{ret}	N ^{perm}
24	74,2 ± 0,5	0,50 ± 0,01	97,8% ± 1,6%	2,1% ± 0,9%	0,2% ± 0,02%		2,2%	-5,5%	-23%	0,0%	
25	152,4 ± 1,0	0,50 ± 0,01	97,4% ± 1,8%	2,4% ± 1,3%	0,2% ± 0,03%		2,3%	-27,4%	-2%	-0,6%	
26	212,3 ± 1,4	0,50 ± 0,01	98,0% ± 1,8%	1,8% ± 1,0%	0,2% ± 0,02%		3,5%	0,4%	-158%	-1,7%	
27	75,0 ± 0,5	0,50 ± 0,01	97,0% ± 1,8%	2,8% ± 1,5%	0,2% ± 0,03%		0,9%	-37,9%	-6%	1,1%	
28	153,0 ± 1,0	0,50 ± 0,01	97,9% ± 1,8%	2,0% ± 1,1%	0,2% ± 0,02%		0,7%	-8,1%	5%	0,0%	
29	239,3 ± 1,6	0,50 ± 0,01	98,2% ± 1,8%	1,6% ± 0,9%	0,1% ± 0,02%		-0,8%	-6,9%	4%	-4,4%	
34	76,6 ± 0,5	0,50 ± 0,01	93,3% ± 1,7%	5,8% ± 2,1%	0,9% ± 0,13%		1,5%	-9,5%	20%	1,4%	
35	76,3 ± 0,5	0,50 ± 0,01	90,1% ± 2,1%	7,9% ± 1,1%	2,0% ± 0,59%		2,3%	-30,3%	34%	-0,3%	
42	74,9 ± 0,5	0,50 ± 0,01	97,7% ± 1,9%	2,1% ± 1,1%	0,2% ± 0,03%		0,0%	-9,5%	8%	1,4%	
45	154,2 ± 1,0	0,50 ± 0,01	98,1% ± 1,9%	1,7% ± 0,9%	0,2% ± 0,03%		-0,9%	-3,1%	-3%	1,7%	
46	240,4 ± 1,6	0,50 ± 0,01	98,3% ± 1,8%	1,6% ± 0,8%	0,2% ± 0,02%		-1,3%	-7,1%	3%	1,2%	
47	75,1 ± 0,5	0,51 ± 0,01	97,7% ± 1,9%	2,1% ± 1,1%	0,2% ± 0,03%		-0,3%	-7,7%	4%	2,4%	
48	153,3 ± 1,0	0,50 ± 0,01	97,9% ± 1,8%	1,9% ± 1,0%	0,2% ± 0,03%		-0,5%	-7,1%	6%	1,7%	
49	239,9 ± 1,6	0,50 ± 0,01	98,3% ± 1,8%	1,5% ± 0,8%	0,2% ± 0,02%		-1,0%	-4,1%	3%	1,1%	
50	75,2 ± 0,5	0,50 ± 0,01	97,7% ± 1,9%	2,1% ± 1,1%	0,2% ± 0,03%		-0,7%	-9,2%	3%	0,9%	
51	153,9 ± 1,0	0,51 ± 0,01	97,9% ± 1,9%	1,8% ± 1,0%	0,2% ± 0,03%		-1,5%	-5,7%	-2%	1,3%	
52	240,1 ± 1,6	0,50 ± 0,01	98,2% ± 1,9%	1,6% ± 0,9%	0,2% ± 0,02%		-1,0%	-6,2%	7%	1,0%	
58	76,5 ± 0,5	0,50 ± 0,01	98,2% ± 1,6%	1,7% ± 0,7%	0,2% ± 0,02%		-0,6%	-6,2%	11%	2,0%	
59	77,1 ± 0,5	0,50 ± 0,01	99,0% ± 1,5%	1,0% ± 0,4%	0,1% ± 0,01%		0,0%	0,4%	-9%	1,4%	
60	77,6 ± 0,5	0,51 ± 0,01	99,3% ± 1,3%	0,6% ± 0,2%	0,0% ± 0,01%		-0,3%	-5,1%	3%	1,3%	
61	92,1 ± 0,6	0,50 ± 0,01	46,5% ± 2,8%	2,1% ± 0,9%	0,1% ± 0,01%	51,3% ± 0,2%	-10,1%	-9,8%	16%	1,1%	3,4%
62	99,3 ± 0,7	0,50 ± 0,01	21,3% ± 2,5%	1,9% ± 0,8%	0,1% ± 0,01%	76,8% ± 0,1%	-11,2%	-10,2%	18%	0,5%	-1,3%
63	84,4 ± 0,6	0,51 ± 0,01	74,1% ± 2,5%	2,1% ± 0,9%	0,1% ± 0,01%	23,7% ± 0,1%	-7,3%	-6,0%	12%	1,3%	9,3%
64	77,4 ± 0,5	0,51 ± 0,01	97,9% ± 1,7%	1,9% ± 0,8%	0,2% ± 0,04%		0,9%	-11,2%	2%	0,0%	
65	77,5 ± 0,5	0,50 ± 0,05	96,7% ± 2,1%	2,9% ± 1,6%	0,4% ± 0,05%		0,1%	-3,9%	11%	2,4%	
66	77,8 ± 0,5	0,51 ± 0,01	96,2% ± 2,2%	3,3% ± 1,8%	0,5% ± 0,06%		-0,3%	-2,9%	13%	1,4%	
67	78,0 ± 0,5	0,51 ± 0,01	95,8% ± 2,3%	3,7% ± 1,9%	0,6% ± 0,08%		0,4%	-1,4%	12%	0,0%	
69	76,8 ± 0,5	0,50 ± 0,01	97,2% ± 2,0%	2,6% ± 1,4%	0,3% ± 0,04%		0,6%	-5,4%	9%	1,5%	
70	76,6 ± 0,5	0,50 ± 0,01	97,3% ± 1,9%	2,4% ± 1,0%	0,3% ± 0,05%		-3,1%	-7,8%	16%	3,7%	
71	76,7 ± 0,5	0,51 ± 0,01	95,7% ± 2,0%	3,7% ± 1,5%	0,6% ± 0,09%		-0,5%	-15,7%	1%	2,0%	
72	76,7 ± 0,5	0,51 ± 0,01	97,8% ± 1,8%	1,9% ± 0,8%	0,2% ± 0,03%		-2,2%	-4,3%	-5%	3,1%	
73	76,6 ± 0,5	0,50 ± 0,01	99,4% ± 1,6%	0,58% ± 0,32%	0,034% ± 0,005%		-2,0%	-13,3%	-5%	3,1%	
74	27,7 ± 0,3	0,50 ± 0,01	95,1% ± 2,3%	4,1% ± 2,1%	0,8% ± 0,11%		-7,6%	-5,6%	6%	3,3%	
75	125,3 ± 0,9	0,50 ± 0,01	98,6% ± 1,8%	1,2% ± 0,7%	0,1% ± 0,02%		0,0%	-4,8%	2%	2,2%	
76	175,8 ± 1,2	0,50 ± 0,01	99,0% ± 1,9%	0,9% ± 0,5%	0,1% ± 0,01%		-0,4%	-3,7%	3%	2,4%	
77	76,9 ± 0,5	0,50 ± 0,01	97,8% ± 1,8%	2,0% ± 0,8%	0,2% ± 0,04%		-0,7%	-5,5%	1%	1,5%	

Tableau 36 - Données brutes relatives au perméat du RCM mesurées au cours de la campagne d'essais gaz pauvres

Annexe 5 : Paramètres du modèle

A5 - A. Propriétés de transport

Dans le cas où une phase gazeuse est suffisamment diluée (i.e. basse pression), il est possible de considérer que le transport des molécules est uniquement régi par les interactions binaires élastiques entre molécules. Dans ce cas, les phénomènes de transport s'établissant à l'échelle microscopique peuvent être décrits par la théorie cinétique des gaz. Cette dernière est basée sur l'équation de Boltzmann, une équation intégral-différentielle donnant la probabilité de trouver un certain nombre de molécules à un temps t dans un volume infinitésimal dV et imprimées d'une vitesse de déplacement du . Cette équation peut être résolue pour des cas dans lesquels il existe de faibles gradients macroscopiques de vitesse, de composition ou de température [170]. Les solutions donnent alors des relations entre les gradients et les flux induits en termes d'intégrales de sections de collisions pour chacun des cas ; par similitude avec les lois de Stokes, Fick et Fourier, il peut alors en être déduit respectivement les expressions des coefficients macroscopiques de viscosité, diffusivité et conductivité thermique.

A ce titre, les travaux de Chapman et Enskog [171] ont permis de fournir une solution à cette équation de Boltzmann permettant de calculer ces coefficients en termes d'intégrales de collisions (Ω_μ pour la viscosité et Ω_D pour le coefficient de diffusion). En revanche, si ces solutions fournissent des résultats satisfaisants pour des molécules monoatomiques sphériques, des déviations importantes peuvent être observées dans le cas de molécules polyatomiques aggravées par les effets de charges induits par les molécules polaires [170]. Les deux prochains paragraphes se focaliseront donc sur l'approche adoptée pour déterminer les propriétés de transport dans le RCM.

A5 - A. 1) Viscosité

Lorsqu'un fluide est soumis à une contrainte de cisaillement associé à un écoulement, un transfert d'énergie cinétique, lié aux interactions moléculaires, va s'opérer entre les « couches » de fluide induisant un gradient de vitesse. La viscosité du fluide est la résultante de ces interactions entre molécules.

La théorie de Chapman-Enskog donne l'expression semi-empirique suivante de la viscosité [149] :

$$\mu_i = \frac{5}{16} \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{M_i \mathcal{R} T}{\pi}} \frac{1}{\sigma_i^2 \Omega_{\mu_i,1}} = 26,69 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_{\mu_i,1}} \quad (A5-1)$$

Il est intéressant de remarquer que dans cette expression la viscosité est indépendante de la pression ce qui avait été constaté par Robert Boyle en 1660 mais l'avait tant surpris qu'il crut dans un premier temps en une mesure erronée [173]. Dans cette relation, la prise en compte des forces intermoléculaires (attraction électrostatiques de Van der Waals et de répulsion de Born) se fait au moyen de deux paramètres à savoir :

- σ_i , critère « géométrique » représentant le rayon de collision de l'espèce i (Å), correspondant au point d'équilibre des forces d'attraction/répulsion intermoléculaires (cf. Figure 84)
- Ω_{μ_i} l'intégrale de collision de la molécule i . Afin d'apporter une universalité à sa détermination, cette intégrale est exprimée en fonction d'une température adimensionnelle T^* définie comme suit :

$$T^* = \frac{k_b T}{\epsilon_i} \quad (A5-2)$$

Où $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ représente la constante de Boltzmann et ϵ le minimum (ou puits) de la courbe d'énergie potentielle d'interaction intermoléculaire (attraction maximale). D'une formulation complexe non détaillée ici mais disponible en référence [171], cette intégrale est

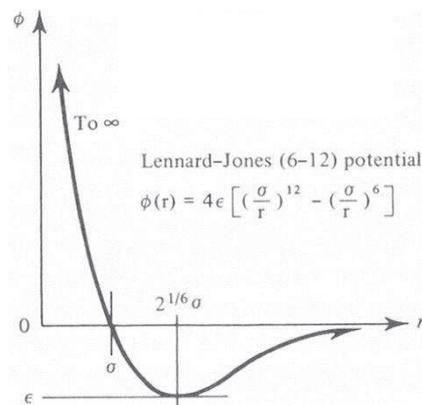


Figure 84 - Énergie potentielle intermoléculaire [172]

fonction de l'énergie cinétique des molécules, leur trajectoire et de paramètres d'impacts (e.g. influence de l'impact sur la trajectoire d'une molécule). Afin de rendre son utilisation plus conviviale, plusieurs auteurs ont proposé des corrélations empiriques de la fonction $\Omega_\mu = f(T^*)$ dans des domaines de température réduite limités. On retiendra notamment la formulation de Maitland et de ses collaborateurs [170] :

$$\ln(\Omega_{\mu,1}) = 0,46649 - 0,57015\ln(T^*) + 0,19146[\ln(T^*)]^2 - 0,03708[\ln(T^*)]^3 + 0,00241[\ln(T^*)]^4 \quad (A5-3)$$

Applicable dans le domaine $1 \leq T^* \leq 90$

Cela dit, même si cette approche n'est théoriquement applicable qu'aux molécules monoatomiques, Assael et ses collaborateurs [174] ont rapporté une très bonne concordance (erreur inférieure à 0.5%) entre les viscosités déterminées par les relations (A5-1) à (A5-3) et leurs mesures expérimentales pour l'hydrogène. Ils ont obtenu cette adéquation en déterminant, par régression, un jeu de paramètres de Lennard-Jones $\epsilon_{H_2}/k_b = 33,3 K$ et $\sigma_{H_2} = 2,968 \text{ \AA}$. Leurs travaux se positionnaient alors dans une volonté d'accroître la qualité des données disponibles pour la représentation des propriétés de transport grâce à l'amélioration des techniques de mesures. A ce titre, comme l'illustre la Figure 84, leurs données diffèrent de celles rapportées par leurs prédécesseurs tels que Stiel et Thodos qui avaient pourtant compulsé les données de 43 auteurs et avaient déterminé que la dépendance de la viscosité avec la température réduite peut s'exprimer [175] :

$$\mu_{H_2}(\text{Pa.s}) = 208 \cdot 10^{-8} T_R^{0,65} \quad (A5-4)$$

Applicable dans le domaine $T_R = \frac{T}{T_C} > 5$

Même Svehla, qui avait déterminé un jeu de paramètres en 1962 [176] a adopté ceux proposés par Assael et ses collaborateurs [177].

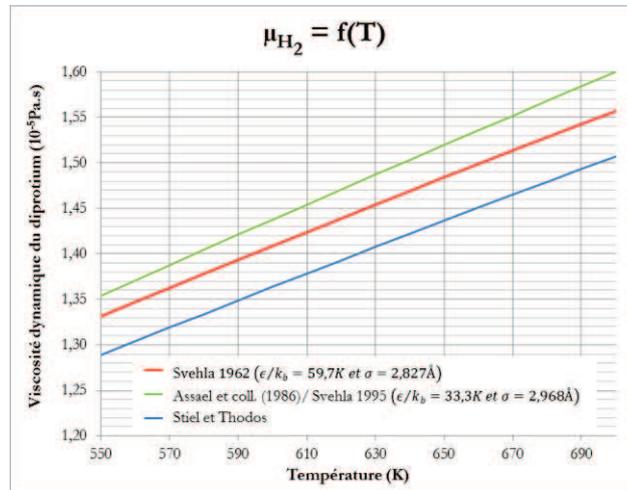


Figure 85 – Comparaison des méthodes d'estimation de la viscosité du diprotium entre 550 K et 700 K

Quelques temps après, des essais menés par la même équipe ont permis de déterminer que, pour des températures supérieures à 350K, les viscosités du diprotium et du dideutérium sont corrélées par la loi de Graham [178] :

$$\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}} = \sqrt{\frac{M_{D_2}}{M_{H_2}}} \quad (A5-5)$$

Pour des températures en deçà de cette limite de température, des déviations ont été observées dues aux différences de spins entre l'ortho-deuterium et le para-deuterium (composant le deutérium dit normal). Leur prise en compte se fait alors en multipliant le terme à droite de l'égalité (A5-5) par le terme $1 - \exp(-2,8105(T^*)^{1/3})$. Par extension de cette loi, il est possible de déterminer la viscosité de tous les isotopologues (même hétéronucléaires).

Comme il a été mentionné précédemment, la théorie de Chapman-Enskog n'est rigoureusement applicable qu'aux molécules apolaires simples comme l'argon ou le méthane. Pour étendre cette théorie aux molécules polyatomiques (polaires ou non), Chung et ses collaborateurs proposent une méthode semi-empirique [179] consistant à prendre en compte ces effets structurels et polaires au sein d'un terme correctif FC pondérant l'équation (A5-1). Par la même occasion, ils proposent de définir les paramètres de Lennard-Jones par rapport aux propriétés critiques des molécules comme suit :

$$\sigma = 0,809v_c^{1/3} \quad (A5-6)$$

$$\frac{\epsilon}{k_b} = \frac{T_c}{1,2593} \quad (A5-7)$$

En combinant (A5-1) et (A5-6) et en tenant compte du facteur correctif, il vient :

$$\mu_i = 4,0785 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{v_{c,i}^{2/3} \Omega_{\mu_i,2}} F_{C,i} \quad (A5-8)$$

Afin d'être en phase avec la formulation de l'intensité du puits de potentiel ϵ , ils suggèrent, en lieu et place de l'expression de l'intégrale de collision de Maitland et de ses collaborateurs celle de Neufeld et de ses collaborateurs [180] :

$$\Omega_{\mu_i,2} = \frac{1,16145}{\left(1,2593 \frac{T}{T_{c,i}}\right)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp\left(0,97369 \frac{T}{T_{c,i}}\right)} + \frac{2,16178}{\exp\left(3,07001 \frac{T}{T_{c,i}}\right)} \quad (A5-9)$$

Applicable dans le domaine $0,38 \leq \frac{T}{T_c} \leq 126$

Comme l'illustre le diagramme de parité ci-dessous, les valeurs d'intégrales de collisions rapportées par les deux séries d'auteurs diffèrent d'environ 5 %.

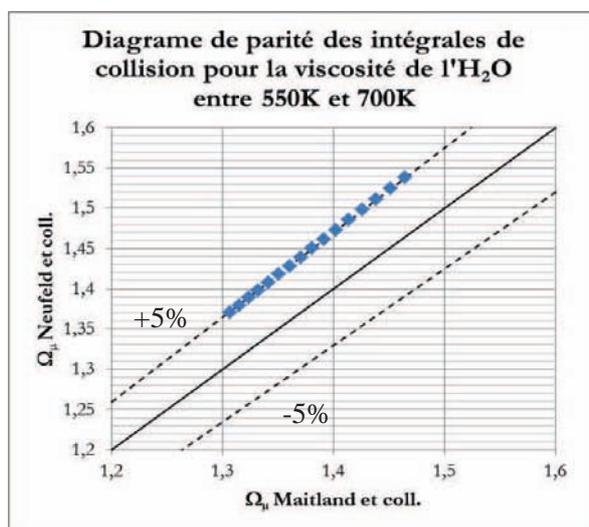


Figure 86 – Diagramme de parité des intégrales de collision Ω_{μ} utilisées pour la détermination de la viscosité de l' H_2O entre 550 K et 700 K

Le facteur correctif utilisé dans la relation (A5-8) se compose d'un terme faisant apparaître le facteur acentrique de Pitzer, un facteur de forme quantifiant en quelque sorte l'écart à la sphéricité de la molécule, ainsi que de deux termes relatifs à la polarité de la molécule ; le premier faisant intervenir le moment dipolaire et un second, empirique, nommé facteur d'association, non nul pour les molécules fortement polaires. Il aura pour valeur $\kappa = 3$ pour les isotopologues de l'eau [179].

$$F_{C,i} = 1 - 0,2756\omega + 0,059035 \text{ dip}_{r,i}^4 + \kappa \quad (A5-10)$$

Avec

$$dip_{r,i} = 131,3 \frac{dip_i}{\sqrt{v_{c,i} T_{c,i}}} \quad (A5-11)$$

Le facteur acentrique se définit, quant à lui, par :

$$\omega = -\log\left(\frac{P^{sat}(T_R = 0,7)}{P_c}\right) - 1 \quad (A5-12)$$

Avec $P^{sat}(T_R = 0,7)$ la pression de vapeur saturante à la température réduite $T_R = T/T_C = 0,7$. Se basant sur cette définition, les différents auteurs ont pu déterminer, par mesure des tensions de vapeur des isotopologues des eaux, les valeurs de facteurs acentriques résumées dans le Tableau 19.

Lorsque la phase gazeuse est composée de plusieurs espèces, la détermination de la viscosité résultant des interactions entre les différentes espèces mises en présence nécessite la mise en place de règles de mélanges. La plus communément admise et, par voie de conséquence, la plus usitée reste incontestablement celle de Wilke [181]. Même si cette dernière reste basée sur des principes issus de la théorie cinétique des gaz, elle reste moins rigoureuse que celle proposée par Curtiss et Hirschfelder [182] ou encore Reichenberg [149] mais présente l'avantage non négligeable d'être aisément implémentable contrairement aux deux précédentes dont le nombre de paramètres constitutifs devient clairement rédhibitoire dès lors que le mélange contient plus de 3 constituants. La formulation de Wilke de la viscosité d'un mélange de NC constituants est la suivante :

$$\mu^{mix} = \sum_{i=1}^{NC} \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{y_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC-1} y_j \frac{1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{1}{4}}}{\frac{4}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{\frac{1}{2}}}} \quad (A5-13)$$

Cette corrélation possède la particularité de ne posséder aucun paramètre empirique (le facteur $4/\sqrt{2}$ provenant de la théorie cinétique des gaz).

A5 - A. 2) Coefficient de diffusion

Comme pour la viscosité, Chapman et Enskog ont, indépendamment solutionné l'équation de Boltzman pour des variations infinitésimales de concentration sous les mêmes hypothèses de milieu gazeux dilué constitué de molécules sphériques indéformables subissant des chocs élastiques. La formulation finale qu'ils ont obtenu donne le coefficient de diffusion binaire comme la seule inconnue d'une infinité d'équations algébriques dont la résolution nécessite des approximations obtenues par troncature. L'équation la plus communément usitée résulte d'une approximation au premier ordre (eq.(A5-14)), indépendante de la composition du binaire. Comme le rapporte Mason [183], qui confronta les résultats de coefficients de diffusion obtenus pour différentes approximations pour une série de cas type, les écarts avec des résultats expérimentaux sont généralement de l'ordre de 5% avec une approximation au premier ordre et chutent en deçà de 2% pour les ordres supérieurs. Les erreurs les plus importantes sont cependant obtenues pour les binaires ayant des différences de tailles importantes. D'un point de vue phénoménologique, ceci se comprend aisément car la théorie cinétique des gaz considère que les molécules se déplacent à une vitesse constante entre deux collisions ; leur vitesse quadratique moyenne d'expression $\langle v_i \rangle = \sqrt{3RT/M_i}$. Ainsi, alors qu'à 400 °C le diprotium évolue à environ 2900 m.s⁻¹, le diazote se déplace à seulement 700 m.s⁻¹. Il apparaît donc que les échanges d'énergie cinétique résultant des collisions entre ces deux espèces sont très importants et plus difficilement quantifiables que ceux résultant des interactions entre le diprotium et le dideutérium évoluant à environ 2050 m.s⁻¹ à cette même température

L'approximation du premier ordre du coefficient binaire s'écrit [171] :

$$\mathfrak{D}_{ij} = \frac{3}{8n_0\sigma_{ij}^2\Omega_{\mathfrak{D}}} \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi} \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]} f_{\mathfrak{D}} \quad (A5-14)$$

Où $f_{\mathfrak{D}}$ tient compte de l'erreur de troncature effectuée lors de l'approximation. Marrero et Mason stipulent cependant que celle-ci est négligeable devant l'erreur de prédictibilité de la méthode ; ce terme correctif est en effet généralement inférieur à 1,1 [184]. Le nombre de densité n_0 , correspondant au nombre de molécules contenues dans un volume donné, est quantifiable au travers de la loi des gaz parfaits

$$n_0 = \frac{n}{V\mathcal{N}_A} = \frac{P}{\mathcal{N}_A\mathcal{R}T} = \frac{P}{k_b T} \quad (A5-15)$$

Soit en combinant (A5-14) et (A5-15) tout en négligeant $f_{\mathfrak{D}}$, il vient :

$$\mathfrak{D}_{ij} = 2,66 \cdot 10^{-2} \frac{T^{3/2}}{P\sigma_{ij}^2\Omega_{\mathfrak{D}}\sqrt{2}} \sqrt{\left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]} \quad (A5-16)$$

Avec $\Omega_{\mathfrak{D}}$ l'intégrale de collision de diffusion qui, comme pour son équivalent de viscosité, peut-être déterminée à partir de corrélations dépendant de la température réduite $T^* = k_b T / \epsilon_{ij}$. On retiendra la formulation de de Neufeld et de ses collaborateurs [180] :

$$\Omega_{\mathfrak{D}} = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 T^*)} \quad (A5-17)$$

Applicable dans le domaine $0,3 \leq T^* \leq 100$

Les paramètres énergétiques σ_{ij} et ϵ_{ij} des binaires sont déterminables à partir de ceux des molécules pures (disponibles dans le Tableau 18) respectivement par les relations de Lorentz et Berthelot suivantes :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (A5-18)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (A5-19)$$

Lorsque les paramètres de Lennard-Jones ne sont pas connus (ce qui est notamment le cas pour les espèces tritiées), Wilke et Lee [185] proposent des corrélations empiriques issues d'une révision des travaux d'Hirshfelder et de ses collaborateurs [182] :

$$\sigma = 1,18 v_b^{1/3} \quad (A5-20)$$

$$\epsilon/k_b = 0,75 T_c \quad (A5-21)$$

Avec V_b le volume molaire liquide au point normal d'ébullition ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Il peut être estimé par l'équation empirique de Rackett ayant l'avantage de ne s'appuyer que sur les coordonnées critiques du fluide [186] :

$$V_b = v_c Z_c^{[1-T_R]^{2/7}} = V_c \left(\frac{P_c V_c \cdot 10^{-6}}{\mathcal{R}T_c} \right)^{\left[1 - \frac{T_{eb}}{T_c} \right]^{2/7}} \quad (A5-22)$$

Cette relation est issue de mesures effectuées sur 16 espèces, dont le diazote et l'eau légère, entre $0,328 < T_R < 0,998$. L'auteur rapporte une déviation maximale de 1,5 % avec les données expérimentales usitées.

Comme il apparaît sur les deux figures ci-dessous, les coefficients de diffusion binaires des espèces apolaires estimés dans la limite de validité des hypothèses de la théorie cinétique des gaz, sont fidèles aux mesures expérimentales.

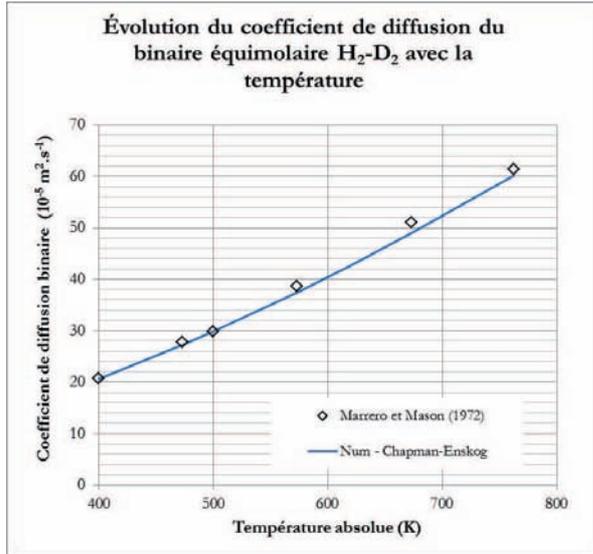


Figure 87 – Dépendance en température du coefficient de diffusion binaire H_2-D_2 à pression atmosphérique

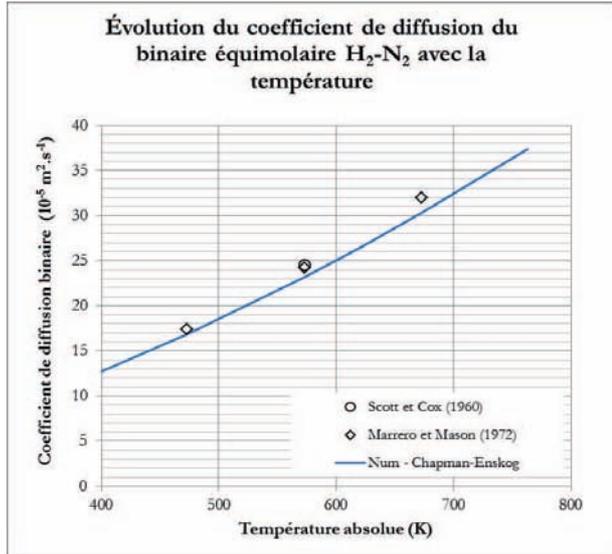


Figure 88 – Dépendance en température du coefficient de diffusion binaire H_2-N_2 à pression atmosphérique

Ceci n'est cependant plus le cas pour les mélanges polaires. Ainsi, pour déterminer la diffusion des eaux dans le tube du RCM, la méthode de Brokaw [187] sera utilisée. Celle-ci propose non plus de représenter les forces intermoléculaires par le potentiel 6-12 de Lennard-Jones mais par celui de Stockmayer qui diffère du précédent d'un terme additionnel tenant compte de l'effet induit par la polarité des molécules. Le nouveau paramètre d'interaction issu de cette contribution est formulé comme suit :

$$\delta = \frac{1,94 \cdot 10^3 dip^2}{v_b T_{eb}} \quad (A5-23)$$

La formulation des deux autres paramètres d'interaction dépendra alors de celui-ci selon :

$$\sigma = \left(\frac{1,585 v_b}{1 + 1,3 \delta^2} \right)^{1/3} \quad (A5-24)$$

$$\epsilon/k_b = 1,18(1 + 1,3 \delta^2) T_{eb} \quad (A5-25)$$

Enfin, l'intégrale de collision Ω_D comptera également un nouveau paramètre additionnel δ_{ij} représentant l'effet induit par un dipôle i-j :

$$\Omega_D = \Omega_D(A5-17) + \frac{0,19 \delta_{ij}^2}{T^*} \quad (A5-26)$$

Avec

$$\delta_{ij} = \left(\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{\sigma_{ij}} \right)^3 \sqrt{\delta_i \delta_j} \quad (A5-27)$$

Le lecteur pourra constater que l'intégrale de collision ne voit sa formulation différer qu'à la condition que les deux espèces constituant le binaire soient polaires.

Dans le cas d'un mélange gazeux de NC constituants, de concentration totale C, le flux diffusif d'une molécule i est donné par la relation [127] :

$$J_i = -C \mathcal{D}_i^m \nabla y_i + y_i \sum_{j=1}^{NC} J_j \quad (A5-28)$$

Le premier terme à droite de l'égalité représente la contribution induite par le gradient de concentration de l'espèce i alors que le second traduit l'influence de la diffusion de toutes les espèces environnantes sur celle de la molécule i . Le gradient de composition résulte des équations de Stefan-Maxwell :

$$\nabla y_i = \sum_{j=1}^{NC} \frac{1}{C \mathfrak{D}_{ij}} [y_i J_j - y_j J_i] \quad (A5-29)$$

En combinant les équations (A5-28) et (A5-29), il vient l'expression du coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange :

$$\frac{1}{C \mathfrak{D}_i^m} = \frac{\sum_{j=1}^{NC} \frac{1}{C \mathfrak{D}_{ij}} [y_i J_j - y_j J_i]}{J_i - y_i \sum_{j=1}^{NC} J_j} \quad (A5-30)$$

En considérant que les flux de diffusion des différentes espèces sont du même ordre de grandeur (i.e. $J_i \approx J_j$), l'expression (A5-30) se simplifie de la sorte :

$$\mathfrak{D}_i^m = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC-1} \frac{y_j}{\mathfrak{D}_{ij}}} \quad (A5-31)$$

La détermination des corrélations régissant la diffusion des espèces en phase gazeuse ayant été effectuée, il est à présent nécessaire de s'intéresser à l'impact de la présence de l'empilement de particules constituant le lit fixe du RCM sur ces propriétés.

A5 - A. 3) Coefficients de dispersions

Comme il a été présenté au paragraphe III. B. 2, les équations de transport de la quantité de matière dans le lit fixe sont écrites sur un volume de contrôle de lit fixe et non pas de phase gaz interparticulaire. De ce fait, le flux dispersif se doit de tenir compte à la fois des effets diffusifs en phase homogène mais également de la modification des lignes de courants associée au contournement des particules. Villiermaux propose de rendre compte de ce dernier phénomène par un modèle statistique de marche aléatoire [122]. En considérant que lorsqu'une molécule de gaz vient impacter une particule de diamètre équivalent d_p , la perte d'énergie cinétique va induire une variation de son déplacement axial d'une amplitude $\pm \alpha d_p$ avec α un coefficient dépendant de la géométrie des particules. D'autre part, sachant que lors de la traversée d'une couche de lit fixe d'épaisseur e , une molécule va subir un nombre de collision $n = \beta e / d_p$ avec β la probabilité de collision par particule rencontrée, alors le déplacement axial quadratique moyen de cette particule s'écrit $\Delta z^2 = n(\alpha d_p)^2$. Or, par définition, la dispersion axiale traduit l'écart entre la distance parcourue par une molécule évoluant à la vitesse interstitielle u et celle qu'elle aurait dû parcourir si les collisions molécule/particules n'avait pas eu lieu. De ce fait, il vient $\Delta z^2 = \mathfrak{D}_{ax} e / u$. En égalisant les deux expressions vient la relation $\beta e \alpha^2 d_p = \mathfrak{D}_{ax} e / u$ laissant apparaître un nombre adimensionnel bien connu : le nombre de Péclet :

$$Pe_{ax} = \frac{u d_p}{\mathfrak{D}_{ax}} = \frac{1}{\beta \alpha^2} \quad (A5-32)$$

Un raisonnement analogue sur la composante radiale permet d'aboutir à l'expression du nombre de Péclet radial

$$Pe_{rad} = \frac{u d_p}{\mathfrak{D}_{rad}} \quad (A5-33)$$

En multipliant ces nombres de Péclet par d_p / d_p , il apparaît le rapport des temps caractéristiques de convection τ_c et de diffusion $\tau_{\mathfrak{D}}$ ayant pour expression respectives $\tau_c = d_p / u$ et $\tau_{\mathfrak{D}} = d_p^2 / \mathfrak{D}$. D'après Villiermaux, les nombres de Péclet dispersifs ont pour valeurs moyennes $0,5 < Pe_{ax} < 2$ et $10 < Pe_{rad} <$

11 signifiant donc que les contributions advectives et diffusives doivent être considérées dans les deux dimensions.

Dans un RCM, malgré l'accroissement de la contribution convective en proche paroi de la membrane liée à la fois à la perméation (radiale) de dihydrogène et à l'augmentation de vitesse (axiale) due aux effets de bords sur la distribution radiale de porosité, la dispersion est le principal mécanisme de transport sur la dimension radiale. De ce fait, le choix de la corrélation utilisée pour la détermination du coefficient de dispersion radiale doit être sujette à une attention toute particulière.

Malgré les nombreuses études menées sur ce sujet, les fondements théoriques desquels sont issus les corrélations proposées par la littérature restent floues [188]. Néanmoins, il est communément admis que le coefficient de dispersion peut être quantifié par la somme d'une contribution liée à la diffusion moléculaire en phase homogène \mathcal{D}^m et d'une représentative des effets de mélanges associés à la présence des particules \mathcal{D}^t .

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{ax} &= \mathcal{D}_{ax}^m + \mathcal{D}_{ax}^t \\ \mathcal{D}_{rad} &= \mathcal{D}_{rad}^m + \mathcal{D}_{rad}^t\end{aligned}\quad (A5-34)$$

Suivant cette représentation, Tsotsas et Schlünder [189] ont proposé les corrélations suivantes pour la quantification des effets dispersifs au cœur d'un lit fixe de particules sphériques :

$$\begin{aligned}\frac{1}{Pe_{ax}} &= \frac{(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_0})}{Re_p Sc} + \frac{1}{2} \quad \text{soit} \quad \mathcal{D}_{ax} = (1 - \sqrt{1 - \varepsilon_0})\mathcal{D}_i^m + \frac{u_0 d_p}{2} \\ \frac{1}{Pe_{rad}} &= \frac{(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_0})}{Re_p Sc} + \frac{1}{Pe_{\infty} f(d_{memb}/d_p)} \quad \text{soit} \quad \mathcal{D}_{rad} = (1 - \sqrt{1 - \varepsilon_0})\mathcal{D}_i^m + \frac{u_0 d_p}{Pe_{\infty} f(d_{memb}/d_p)}\end{aligned}\quad (A5-35)$$

Avec d_{memb} le diamètre du tube contenant le lit fixe de particules (m). Dans l'expression du coefficient de dispersion radiale apparaissent deux termes : le premier, $Pe_{\infty} \approx 8$, représente la valeur limite du nombre de Péclet obtenue dans un lit non confiné (côte radiale semi-infinie) et un terme correctif, $f(d_{memb}/d_p)$, tenant compte de l'effet de la paroi et de son influence sur la non uniformité de l'écoulement. La vitesse augmentant en paroi, la contribution liée aux effets de mélange sera plus faible en paroi.

$$\mathcal{D}_{rad}^t = \frac{u_0 d_p}{Pe_{\infty} f(d_{memb}/d_p)} = \frac{u_0 d_p}{8 \left[2 - (1 - 2 d_{memb}/d_p)^2 \right]}\quad (A5-36)$$

Avec u_0 la vitesse superficielle moyenne de l'écoulement dans le lit fixe (m.s⁻¹).

Ces corrélations sont issues de mesures de distributions de temps de séjours par la méthode des traceurs présentée au paragraphe IV. A. 1. a). Dans leur protocole expérimental, le traceur était injecté dans l'axe du tube (i.e. au cœur de l'écoulement) et n'atteignait qu'en de rares fois la paroi du réacteur à lit fixe. De ce fait, les valeurs des coefficients de dispersion ont été déterminées dans une région du tube où les vitesses superficielles et porosité sont quasi-constantes et ont pour valeur moyenne ε_0 et u_0 . Dans le cas du RCM, les fluctuations de vitesses en paroi se doivent d'être prises en compte. Pour ce faire, la vitesse superficielle moyenne utilisée dans la relation (A5-36) sera remplacée par la vitesse superficielle locale déterminée par la résolution des équations de Navier-Stokes (III-20). En adoptant un raisonnement analogue pour la porosité et en l'étendant au coefficient de dispersion axiale, l'équation (A5-35) devient :

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{ax} &= (1 - \sqrt{1 - \varepsilon_0})\mathcal{D}_i^m + \frac{|\bar{u}| d_p}{2} \\ \mathcal{D}_{rad} &= (1 - \sqrt{1 - \varepsilon_0})\mathcal{D}_i^m + \frac{|\bar{u}| d_p}{8 \left[2 - (1 - 2 d_{memb}/d_p)^2 \right]}\end{aligned}\quad (A5-37)$$

Avec $|\bar{u}|$ la norme euclidienne du vecteur vitesse : $|\bar{u}| = \sqrt{u_r^2 + u_z^2}$

Vortmayer et Haidegger [190] conseillent, quant à eux, l'emploi de ces corrélations en corrigeant \mathcal{D}_{rad}^t par un coefficient 0,91.

Dans une approche similaire, Gunn [157] propose les corrélations suivantes :

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{\varepsilon_0}{\tau_0^{ax}} \frac{1}{Re_p Sc} + \gamma \left[(1-p)^2 + \gamma p(1-p)^3 \left(\exp\left(-\frac{1}{\gamma p(1-p)}\right) - 1 \right) \right]$$

soit $\mathcal{D}_{ax} = \frac{\varepsilon_0}{\tau_0^{ax}} \mathcal{D}_i^m + d_p |\bar{u}| \gamma \left[(1-p)^2 + \gamma p(1-p)^3 \left(\exp\left(-\frac{1}{\gamma p(1-p)}\right) - 1 \right) \right]$ (A5-38)

$$\frac{1}{Pe_{rad}} = \frac{\varepsilon_0}{\tau_0^{rad}} \frac{1}{Re_p Sc} + \frac{1}{Pe_{rad}^t} \quad \text{soit} \quad \mathcal{D}_{rad} = \frac{\varepsilon_0}{\tau_0^{rad}} \mathcal{D}_i^m + \frac{|\bar{u}| d_p}{Pe_{rad}^t}$$

Avec $\gamma = Re_p Sc [4\alpha_1^2(1-\varepsilon)]^{-1}$ et $\alpha_1 = 2,4048$ la première racine de la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0 de la vitesse superficielle $J_0(u_0)$.

Pour déterminer ses paramètres Gunn s'est appuyé sur une analyse statistique (à la manière de Villermaux [98]) faisant intervenir des propriétés caractéristiques des lits de particules (porosité ε_0 et tortuosité, rapport de la longueur effective des canaux intergranulaires sur la longueur du lit, τ_0^{ax} et à sa largeur τ_0^{rad}) et du fluide. Dans son expression du coefficient de dispersion axiale, la contribution liée à la présence des particules fait apparaître une grandeur stochastique p , dépendante du régime d'écoulement, et dont l'expression a été déterminée depuis des données expérimentales dans lesquelles la diffusion moléculaire était négligeable.

$$p = 0,17 + 0,33 \exp\left(-\frac{24}{Re_p}\right) \quad \text{pour des sphères avec } \tau_0^{ax} = 1,4$$

$$p = 0,17 + 0,29 \exp\left(-\frac{24}{Re_p}\right) \quad \text{pour des cylindres avec } \tau_0^{ax} = 1,93$$

(A5-39)

Ces corrélations tendent vers la valeur constante de $p = 0,17$ pour $Re_p \leq 1$, soit la limite supérieure du régime d'écoulement rampant et vers une autre constante pour $Re_p \geq 200$ soit la limite inférieure du régime turbulent. Ainsi, grâce à ce paramètre, Gunn représente la variation de probabilité de déplacement axial que ce soit dans des régimes fortement laminaires comme dans le régime turbulent, zone de transition incluse.

Pour le coefficient de dispersion radial, Gunn a également déterminé des corrélations, basées sur des mesures antérieures menées par 3 sources, pour quantifier l'impact de la présence des particules sous la forme d'un nombre de Péclet Pe_{rad}^t

$$Pe_{rad}^t = 40 - 29 \exp\left(-\frac{7}{Re_p}\right) \quad \text{pour des sphères avec } \tau_0^{ax} = 1,2$$

$$Pe_{rad}^t = 11 - 4 \exp\left(-\frac{7}{Re_p}\right) \quad \text{pour des cylindres avec } \tau_0^{ax} = 1,93$$

(A5-40)

Ce qui présente un intérêt tout particulier dans la formulation de Gunn vient du fait qu'il prend en compte la forme du catalyseur. En effet, comme l'illustre la Figure 89, les particules de catalyseur utilisées ont été extrudées au travers d'une matrice trilobique leur conférant ainsi une forme se rapprochant plus d'un cylindre que d'une sphère.

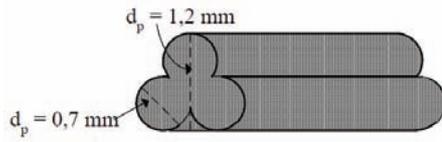


Figure 89 – Dimensions caractéristiques des particules de catalyseur

Une intégration numérique (effectuée grâce au logiciel de DAO Autocad® 2004LT) de l'aire de la section transversale des particules a d'ailleurs permis de déterminer le diamètre hydraulique de la particule selon la relation :

$$d_h = \frac{4 \mathcal{A}}{p} = \frac{4 \times 1,057 \cdot 10^{-6}}{4,2357 \cdot 10^{-3}} = 9,998 \cdot 10^{-4} m \approx 1 mm \quad (A5-41)$$

Néanmoins, pour pouvoir rapporter les corrélations à une dimension caractéristique isotrope, ou tout du moins équivalente dans les directions $\backslash 0r$ et $\backslash 0z$, le diamètre d'une sphère de même rapport surface/volume que la particule a été calculé. Le choix de cette conservation de caractéristiques est motivé par le fait que la physique modélisée a trait à des phénomènes volumiques (convection-diffusion) impliquant des interactions avec des surfaces (densité de flux de quantité de matière fluide-particules, perte de charge frictionnelle). Pour ce faire, il est nécessaire de rappeler que la surface spécifique d'une particule s'exprime comme

$$a_v = \frac{n \mathcal{A}_p}{V} = \frac{\mathcal{A}_p}{V_p} (1 - \varepsilon) \quad (A5-42)$$

Pour une particule sphérique, le rapport surface/volume $\mathcal{A}_p/V_p = 6/d_p$. Il vient donc :

$$d_p = \frac{6}{a_v} (1 - \varepsilon) \quad (A5-43)$$

D'autre part, en reprenant la définition de la porosité, à savoir la fraction volumique des pores, et d'après les propriétés du catalyseur (Tableau 6) et du RCM (Tableau 7), il vient :

$$d_p = \frac{6}{a_v} \left(\frac{m_p}{\rho_p V} \right) \approx 0,7 mm \quad (A5-44)$$

Edwards et Richardson se sont quant à eux focalisés sur l'étude du coefficient de dispersion axiale dans un régime de transition s'établissant entre les régimes de dispersions dominés par la diffusion moléculaire ($Re_p < 1$) et de mélange turbulent ($Re_p > 200$). A ce titre, ils ont proposé une corrélation applicable sur un large domaine de nombre de Reynolds et pour un mélange binaire percolant un lit de particules sphériques [191] :

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,73 \varepsilon_0}{Re_p Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{9,49 \varepsilon_0}{Re_p}} \quad \text{soit} \quad \mathfrak{D}_{ax} = 0,73 \varepsilon_0 \mathfrak{D}_i^m + \frac{0,5 |\bar{u}| d_p}{1 + \frac{9,49 \mathfrak{D}_i^m}{|\bar{u}| d_p}} \quad (A5-45)$$

Cette corrélation a été paramétrée sur les résultats de différents auteurs et, comme l'illustre la Figure 90(a), rend compte, au même titre que les corrélations de Gunn, de la présence d'une valeur maximale du nombre de Péclet axial pour un nombre de Schmidt donné signifiant ainsi l'existence d'une vitesse d'écoulement maximisant le coefficient de dispersion axiale. Ce phénomène est cependant indétectable avec la formulation de Tsotsas et Schlünder ce qui exclut l'utilisation de leurs valeurs de coefficient de dispersion axiale pour la modélisation du RCM. En effet, la zone de fonctionnement du pilote RCM-D1, sur lequel sont effectués

les essais paramétriques, inclut cette zone de transition. Néanmoins, il est intéressant de noter la cohérence entre les résultats des différents auteurs quant aux valeurs asymptotiques de coefficients de dispersions obtenues en régime turbulent.

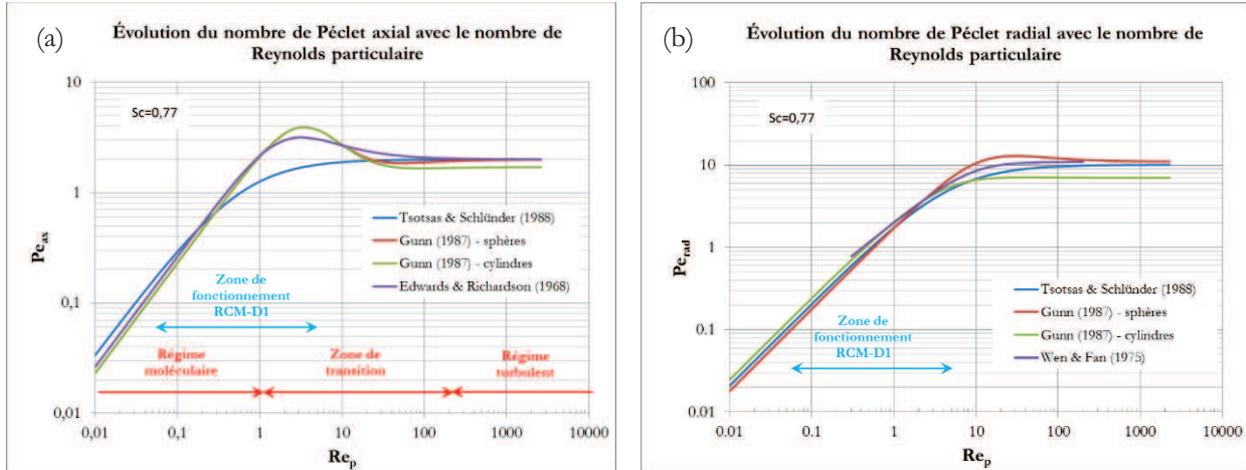


Figure 90 – Comparaison des nombres de Péclet axiaux (a) et radiaux (b) obtenus par différents auteurs en fonction du nombre de Reynolds particulaire pour un nombre de Schmidt $Sc=0,77$

Afin d’amener un élément de comparaison probant pour le phénomène de dispersion radiale, est représenté sur la Figure 90(b), le résultat des travaux de Wen et Fan qui ont compilés les résultats d’essais obtenus par divers auteurs pour proposer une corrélation empirique valable sur le domaine de fonctionnement restreint à $0,4 \leq Re_p \leq 500$ et $0,77 \leq Sc \leq 1,2$:

$$\frac{1}{Pe_{rad}} = \frac{0,09}{1 + \frac{10}{Re_p Sc}} + \frac{0,4}{(Re_p Sc)^{0,8}} \quad \text{soit} \quad \mathcal{D}_{rad} = \frac{0,09 |\bar{u}| d_p}{1 + \frac{10 \mathcal{D}_i^m}{|\bar{u}| d_p}} + 0,4 (u_0 d_p)^{0,2} \mathcal{D}_i^{m,0,8} \quad (A5-46)$$

Les résultats utilisés pour déterminer cette relation considérant cependant une porosité homogène dans le lit, cette corrélation ne peut être utilisée pour rendre compte des effets en proche paroi de la membrane. En effet, comme l’illustre la Figure 91(b), le coefficient de dispersion radiale décroît rapidement à proximité de la paroi alors que les prédictions des deux autres auteurs indiquent l’inverse. Le pic se dessinant sur le profil radial issu des prédictions de Wen et Fan est dû à l’accroissement de vitesse induit par l’augmentation de la porosité en paroi. Ce profil a été obtenu par résolution des équations de Navier-Stokes en milieu poreux (III–20) selon le profil radial de porosité prédit par Hunt et Tien [145] (qui sera discuté au paragraphe A5 - B). Il apparaît donc, de la comparaison des profils radiaux de coefficients de dispersions radiaux, que l’accroissement en proche paroi est plus sensible au profil de porosité ainsi qu’au profil de vitesse.

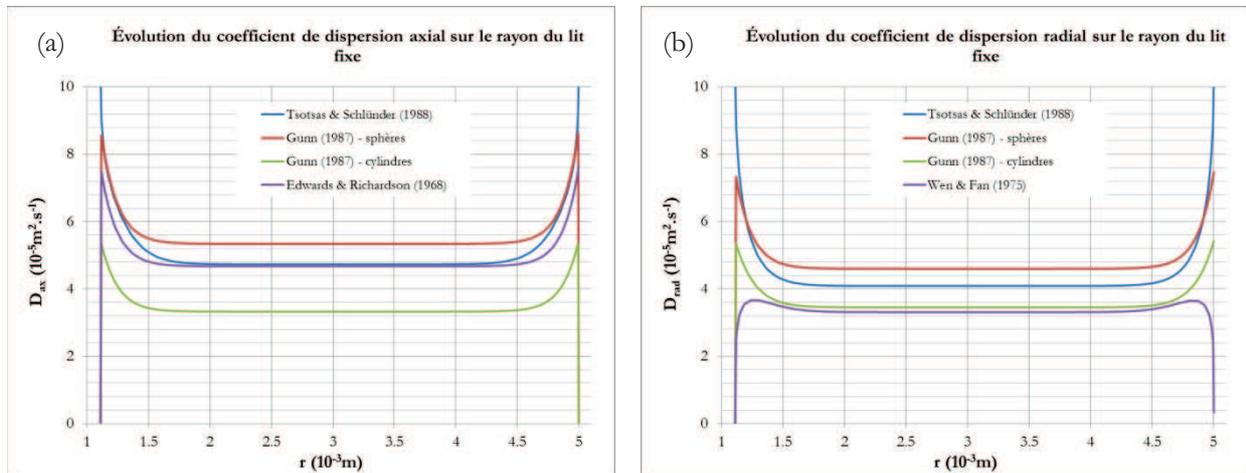


Figure 91 – Comparaison des profils radiaux des coefficients de dispersions à mi-hauteur du tube du RCM pour une alimentation à 300 NmL.min⁻¹ d'un binaire à 30 %_{mol.} en H₂ dilué dans N₂, pour des pressions au rétentat de 2,9 bar et au perméat de 0,5 bar

La Figure 91 met donc clairement en avant la cohérence entre les prédictions des différents auteurs quant aux profils radiaux de coefficients de dispersions dans des lits fixes constitués de particules sphériques. Ceci appuie donc la véracité des relations proposées par Gunn et leur donne toute légitimité pour la représentation des coefficients de dispersions du RCM qui est empli, pour rappel, de particules assimilées à des cylindres de diamètre équivalent d_p .

Afin de clore cette partie dédiée à la détermination des paramètres associés au transfert de quantité de matière, il est nécessaire de s'intéresser à la détermination des coefficients de transfert entre la phase gaz et la surface des particules.

A5 - A. 4) Coefficients de transfert de matière

L'écoulement de la phase fluide n'étant déterminé qu'à l'échelle macroscopique du lit fixe, l'interface gaz-solide n'est quantifiable qu'en termes de surface spécifique développée par l'ensemble des particules contenues dans un volume donné de lit fixe. De ce fait, le choix a été fait de représenter les flux de transfert de quantité de matière entre les phases fluide et solide par un modèle du film.

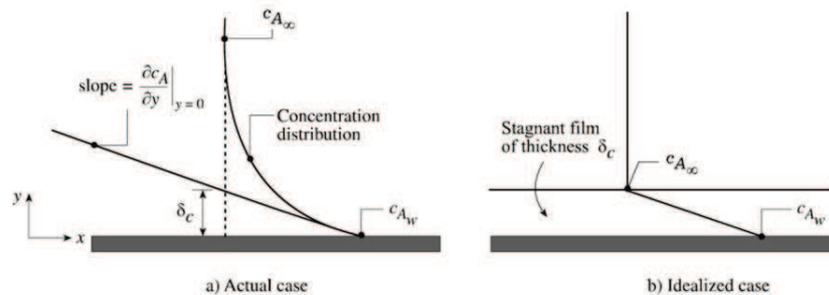


Figure 92 – Représentation schématique du modèle du film sur une plaque plane [192]

Comme l'illustre la Figure 92, il existe, à proximité d'une interface solide-fluide, un gradient de concentration induit par la prédominance des effets diffusifs et visqueux résultant de la condition d'adhérence en paroi. Or, la méconnaissance du champ de vitesse local ne permet pas la détermination d'un profil de concentration. De ce fait, ce modèle se propose d'approximer cette zone de transport diffusif à un film stagnant, d'épaisseur δ_c , au sein duquel la densité de flux de matière unidirectionnelle est représentée par la relation de linéarité [127] :

$$J = k_g \Delta C = k_g (c_{A_\infty} - c_A) \quad (A5-47)$$

Avec k_g un coefficient de matière (m.s⁻¹). En se replaçant dans le système de notation adopté lors de la mise en équation du modèle, on retrouve la relation (III-6) :

$$J_i = k_{g,i} (C_i^{tube} - C_i^*) \quad (A5-48)$$

La similitude avec la loi de Fick permet la détermination de l'épaisseur du film diffusif :

$$\delta_c = \mathcal{D}_i^m / k_{g,i} \quad (A5-49)$$

Ce film étant d'épaisseur suffisamment faible pour assimiler l'aire de sa surface à celle de la particule, le flux de quantité de matière le traversant l'écrit alors :

$$N_i = J_i a_v = k_{g,i} a_v (C_i^{tube} - C_i^*) \quad (A5-50)$$

Les coefficients de transfert peuvent être calculés à partir de corrélations semi-empiriques issues de l'analyse dimensionnelle. Ils sont alors fréquemment présentés au travers du nombre de Sherwood Sh défini comme suit :

$$Sh = \frac{k_{g,i} d_p}{\mathcal{D}_i^m} \quad (A5-51)$$

La formulation empirique la plus répandue est très certainement celle de Frössling donnant la dépendance du nombre de Sherwood aux nombres de Reynolds et de Schmidt [193]. Cette relation semi-empirique traduit le fait que plus l'inertie du fluide sera élevée et ses dissipations visqueuses seront faibles, plus le coefficient de transfert de matière sera grand. Autrement dit, plus la vitesse d'écoulement sera importante, plus le film stagnant sera fin.

$$Sh = a + bRe_p^c Sc^d \quad (A5-52)$$

Pour une particule sphérique rigide isolée chutant dans un milieu fluide pur, ils donnent pour valeur aux paramètres : $a = 2$; $b = 0,552$; $c = 1/2$ et $d = 1/3$. Quelques années plus tard, Ranz et Marshall [194] ont utilisé cette corrélation, en remplaçant la valeur du coefficient b par $0,6$, pour déterminer les valeurs de coefficients de transfert de chaleur dans des conditions similaires (en remplaçant le nombre de Sherwood par celui de Nusselt et celui de Schmidt par Prandtl). La similitude existant entre les mécanismes de transfert de quantité de chaleur et de matière est à l'origine de l'analogie Chilton-Colburn [195]. Ces derniers ont, par la construction de facteurs (j_H et j_D) quantifié cette similitude :

$$j_H = \frac{Nu}{Re_p Pr^{1/3}} = \frac{h}{\rho C_p |\bar{u}|} \left(\frac{C_p \mu}{\lambda} \right)^{2/3} \quad (A5-53)$$

$$j_D = \frac{Sh}{Re_p Sc^{1/3}} = \frac{k_g}{|\bar{u}|} \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}_i^m} \right)^{2/3}$$

Par cette approche, il a alors été possible de compiler les différents coefficients mesurés lors des études sur les différents transferts et d'en extraire des corrélations généralisées telle que celle de Yoshida et de ses collaborateurs [196] pour les lits fixes :

$$j_D = \frac{0,91\varphi}{(Re')^{0,51}} \quad \text{pour} \quad Re' \leq 50 \quad (A5-54)$$

$$j_D = \frac{0,61\varphi}{(Re')^{0,41}} \quad \text{pour} \quad Re' > 50$$

Avec Re' le nombre de Reynolds rapporté à la surface spécifique des particules $Re' = |\bar{u}| \rho_g^{tube} / (a_v \mu^{tube} \varphi) = (6(1 - \varepsilon_0) \varphi)^{-1} Re_p$. Bird et ses collaborateurs [127] s'accordent sur la très bonne représentativité du transfert de matière extraparticulaire dans un lit fixe par cette relation ce qui est confirmé par la revue rapportée par Froment et Bischoff synthétisée en Figure 93 (les références des différents auteurs cités sont disponibles dans l'ouvrage d'origine [131]).

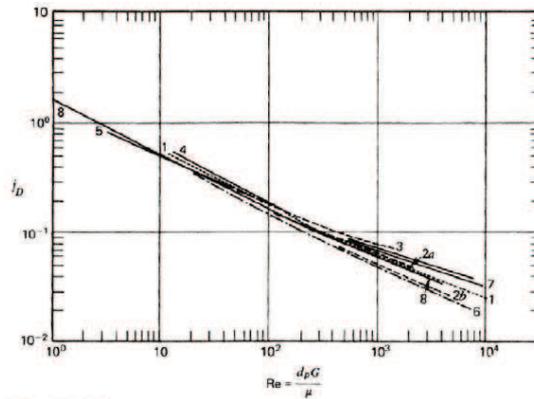


Figure 3.2.1-1

Mass transfer between a fluid and a bed of particles (spheres; $\varepsilon = 0.37$). Curve 1: Gamson et al. [1943]; Wilke and Hougen [1945]. Curve 2: Taecker and Hougen [1949]. Curve 3: McCune and Wilhelm [1949]. Curve 4: Ishino and Otake [1951]. Curve 5: Bar Ilan and Resnick [1957]. Curve 6: de Acetis and Thodos [1960]. Curve 7: Bradshaw and Bennett [1961]. Curve 8: Hougen [1961]; Yoshida, Ramaswami, and Hougen [1962].

Figure 93 – Comparaison des expressions du facteur j_D en fonction du nombre de Reynolds proposées par différents auteurs pour un lit fixe de particules sphériques de porosité $\varepsilon = 0,37$

En effet, cette relation permet de tenir compte de la non uniformité de l'écoulement induite par la présence des autres particules et ce, peu importe la forme des particules grâce au facteur de sphéricité φ . Ce paramètre se calcule comme le rapport de surface entre une sphère et une particule de même volume. En prenant un volume de 1mm^3 , il vient :

$$\varphi = \frac{S_{\text{sphère}}}{S_{\text{particule}}} = \frac{4\pi \left(\frac{3 \cdot 10^{-9}}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}{a_p \rho_p 10^{-9}} = 0,57 \quad (A5-55)$$

Cette valeur se rapproche de celle rapportée par Šolcová et ses collaborateurs [197] pour des particules extrudées quadrilobées ($\varphi = 0,535$).

D'autre part, la corrélation de Yoshida apporte des indications sur le comportement du transport extra granulaire quant aux modifications des propriétés morphologiques du lit fixe. En effet, comme l'illustre la Figure 94, à mesure que la porosité du lit fixe diminue (ou la distance interparticulaire diminue), le coefficient de transfert décroît pour s'éloigner de la valeur prédite par la corrélation de Ranz et Marshall pour le cas limite d'une particule sphérique isolée. Cette diminution s'explique par le fait que le volume interparticulaire décroît avec la fraction de vide ; ainsi, les mouvements de fluides induisant les effets inertiels se développent difficilement. En effet, en turbulence, ce sont les plus gros tourbillons qui sont porteurs d'énergie. En revanche, plus l'écart à la sphéricité d'une particule est élevé, plus elle exacerbe, à porosité constante, les vitesses de transfert extra-particulaire et ce, dû à la turbulence développée en aval des aspérités qu'elle comporte. Pour cette raison, l'écart en terme de coefficient de transfert entre deux facteurs de sphéricité donnés est d'autant plus important que les effets inertiels (et donc la porosité du lit fixe) augmentent.

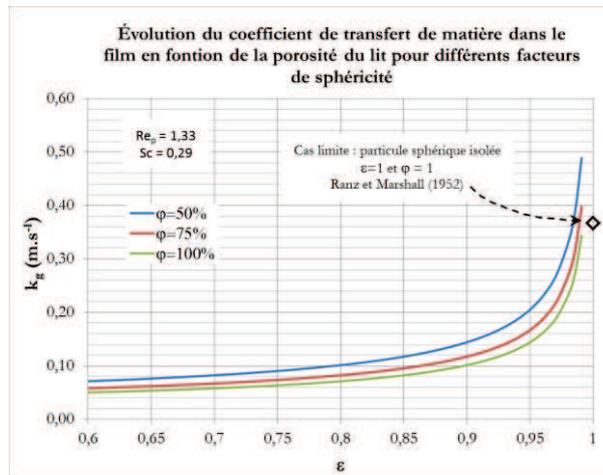


Figure 94 – Évolution du coefficient de transfert de matière en fonction des paramètres morphologiques du lit fixe pour $Re_p = 1,33$ et $Sc = 0,29$

Au vue de sa plage de validité étendue et de la véracité conférée par des citations dans des ouvrages de référence en génie de la réaction et en phénomènes de transferts, la corrélation de Yoshida et de ses collaborateurs sera utilisée pour quantifier le transfert de quantité de matière extra-particulaire dans le tube du RCM.

Les propriétés du fluide ayant été quantifiées, il est à présent temps de s'intéresser aux propriétés morphologiques du lit fixe et plus particulièrement à la distribution radiale de porosité.

A5 - B. Profil de porosité

La connaissance de la distribution radiale de porosité dans un lit fixe contenu est primordiale pour toute étude phénoménologique des mécanismes de transfert s'y établissant [198]. Comme il apparaît sur la Figure

95, la porosité croît fortement en paroi conduisant à une accélération du fluide connu sous le nom d'effet canal.

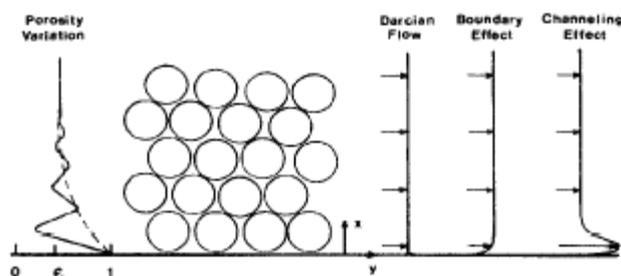


Figure 95 – Profils de porosité et de vitesse dans un lit fixe [199]

Même si ce phénomène a été largement étudié au cours des 60 dernières années, quelques publications restent particulièrement remarquables quant à l'apport qu'elles ont eu pour la compréhension de ce phénomène. A titre d'exemple, Roblee et ses collaborateurs [200] ont étudié l'empilement de billes de liège dans des cylindres en carton qu'ils ont figés en place avec de la cire. Pour déterminer la distribution de porosité, ils ont découpé les cylindres en disques eux-mêmes redécoupés en cercles concentriques. Ils ont alors observé que la porosité se distribuait radialement sous la forme d'une oscillation amortie, comme représenté ci-dessus, avec une période équivalente à deux diamètres de particules. Suivant une méthode analogue, Benenati et Brosilow [142] ont, 4 ans plus tard, étudié l'empilement de billes de plomb dans des tubes remplis de résine époxy. Une fois la résine figée, ils ont progressivement réduit le diamètre du cylindre sur un tour et ont alors mesuré le même type de distribution radiale oscillatoire amortie que Roblee et ses collaborateurs avec une porosité de 1 en paroi et de 0,25 à un demi-diamètre de bille de la paroi. Ils ont également étudié l'empilement de billes dans une géométrie annulaire en positionnant une barre d'acier au centre du cylindre. L'influence de la paroi conduisait au même type de distribution que ce soit à proximité du tube interne (paroi convexe) ou externe (paroi concave). Plus récemment, Sederman et ses collaborateurs [201] ont utilisé la technique de l'imagerie à résonance magnétique pour étudier la distribution radiale de porosité d'un empilement de billes de verre dans un cylindre contenant de l'eau. Leurs résultats sont en accord avec les observations des précédents.

Se basant sur ces résultats expérimentaux et bien d'autres, de nombreuses corrélations empiriques ont été proposées pour prédire ces profils de porosités. Celles-ci peuvent être classées en deux catégories : une première approche se voulant de décrire le profil oscillatoire de porosité et une seconde s'attachant à la représentation de la variation radiale de porosité « moyenne » suivant un amortissement exponentiel (en pointillés sur la partie gauche de la Figure 95).

Concernant l'approche à profil oscillatoire, Govindarao et Froment [202] ont proposé un modèle se basant sur une découpe radiale du lit en une succession de couches concentriques d'épaisseur constante. Delmas et Froment [203] ont ensuite modifié ce modèle pour prendre en compte la diminution de l'aire de la section cylindrique entre la paroi et le centre du cylindre. La porosité, dans chacune des couches, est exprimée par rapport à la contribution du volume de solide (Figure 96) amené par chacune des particules qu'elles soient intégralement comprises dans la couche ou partiellement (disque ou dôme de solide issu d'une particule dont le centre se situe dans une couche avoisinante). Le volume total de solide dans une couche nécessite donc la connaissance de tous les fragments qui la constituent.

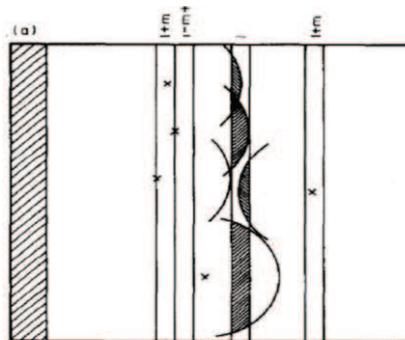


Figure 96 – Contribution du volume solide dans une couche concentrique dans le modèle de Govindarao et Froment [202]

Mueller [204] a également effectué une analyse géométrique d'un lit fixe de particules sphériques monodispersées et en a déduit une corrélation empirique qu'il a paramétré sur ses résultats expérimentaux et ceux d'autres auteurs pour finalement proposer la formulation suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0) J_0 \left(a \frac{r}{d_p} \right) \exp \left(-b \frac{r}{d_p} \right) \quad (A5-56)$$

$$\text{Avec } a = \begin{cases} 7,45 - \frac{3,15}{d_{memb}/d_p} & \text{pour } 2,02 \leq d_{memb}/d_p \leq 13 \\ 7,45 - \frac{11,25}{d_{memb}/d_p} & \text{pour } 13 \leq d_{memb}/d_p \end{cases} \quad \text{et } b = 0,315 + \frac{0,725}{d_{memb}/d_p}$$

et J_0 la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0. Sur les 984 points de référence utilisés pour paramétrer son équation, Mueller rapporte une erreur moyenne de 6,1 %. En s'inspirant de la reformulation de Sodré et Parise [205], il est possible de proposer un arrangement de la corrélation (A5-56) pour le profil de porosité dans un espace annulaire :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0) J_0 \left(a \frac{r - d_{sout}/2}{d_p} \right) \exp \left(-b \frac{r - d_{sout}/2}{d_p} \right) \quad \text{pour } \frac{d_{sout}}{2} \leq r \leq \frac{d_{sout} + d_{memb}}{4} \quad (A5-57)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0) J_0 \left(a \frac{d_{memb}/2 - r}{d_p} \right) \exp \left(-b \frac{d_{memb}/2 - r}{d_p} \right) \quad \text{pour } \frac{d_{sout} + d_{memb}}{4} \leq r \leq \frac{d_{memb}}{2}$$

$$\text{Avec } \left| \begin{array}{l} a = \begin{cases} 7,45 - \frac{3,15}{d_h/d_p} & \text{pour } 2,02 \leq d_h/d_p \leq 13 \\ 7,45 - \frac{11,25}{d_h/d_p} & \text{pour } 13 \leq d_h/d_p \end{cases} \quad \text{et } b = 0,315 + \frac{0,725}{d_h/d_p} \\ d_h = \frac{d_{memb}^2 - d_{sout}^2}{d_{memb} + d_{sout}} \text{ le diamètre hydraulique du lit fixe} \end{array} \right.$$

Malgré l'attrait que semble représenter une telle approche, la connaissance du profil oscillatoire de la porosité est d'un intérêt secondaire car, dans l'approche de modélisation des phénomènes de transferts choisie, les particules de catalyseur sont modélisées implicitement (i.e. le lit de particules est assimilé à un milieu dont la porosité prend une valeur moyenne sur la maille de calcul). De ce fait, seule est nécessaire la connaissance du profil de porosité moyenne qui suit une décroissance exponentielle de l'unité en paroi jusqu'à la valeur moyenne du lit ε_0 au cœur de l'empilement de particules [206]. Pour une géométrie annulaire de rayon interne R_i et externe R_e , ce profil est donné par [205] :

$$\varepsilon = \varepsilon_b + \left[1 + C \exp \left(-N \frac{r - d_{sout}/2}{d_p} \right) \right] \quad \text{pour } \frac{d_{sout}}{2} \leq r \leq \frac{d_{sout} + d_{memb}}{4} \quad (A5-58)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_b + \left[1 + C \exp \left(-N \frac{d_{memb}/2 - r}{d_p} \right) \right] \quad \text{pour } \frac{d_{sout} + d_{memb}}{4} \leq r \leq \frac{d_{memb}}{2}$$

Les 3 paramètres ajustables de cette relation (ε_b , C et N) varient en fonction des auteurs considérés. En effet, alors que Cheng et Hsu [207], Vortmeyer et Schuster [206] et Hunt et Tien [145] prennent $\varepsilon_b = \varepsilon_0$ la porosité moyenne du lit de particules (« bulk »), Sodré et Parise [205] considèrent $\varepsilon_b = \varepsilon_\infty$ la porosité d'un lit fixe non contenu qu'ils prennent égal à 0,3517 pour un empilement non structuré de sphères monodispersées. Le coefficient C est calculé de façon à obtenir une porosité de 1 en paroi sauf pour Cheng et Hsu qui considèrent $C = 1$. La valeur de N a été prise égale à 2 par Vortmeyer et Schuster ainsi que Cheng et Hsu alors que Hunt et Tien ont considéré $N = 6$ pour des particules sphériques et $N = 8$ pour des particules irrégulières ou non sphériques. Sodré et Parise, quant à eux, proposent une méthode itérative pour l'estimation du paramètre N :

$$N = \frac{2C\varepsilon_\infty d_p \left[1 - \exp \left(-N \frac{r - R_i}{2d_p} \right) \right]}{0,387 d_p / 2} \quad (A5-59)$$

La Figure 97a, compare les profils de porosité moyenne de différents auteurs avec le profil de porosité prédit par Mueller pour le lit fixe du RCM installé sur le pilote RCM-D1 de paramètre $\varepsilon_0 = 61\%$. Il appar it qu'à mesure que le coefficient N croît, l'adéquation entre les deux approches (profil oscillatoire et profil moyen exponentiel) devient plus flagrante. De ce fait, la formulation de Tien et Hunt sera retenue pour la

représentation du profil de porosité dans le RCM. Néanmoins, cette dernière prédit le maximum de vitesse en paroi le plus faible mais le positionne, en accord avec les prédictions de Sodré et Parise, à $d_p/3$ contrairement à celles de Vortmeyer et Schuster qui donnent le pic de vitesse à $d_p/4$.

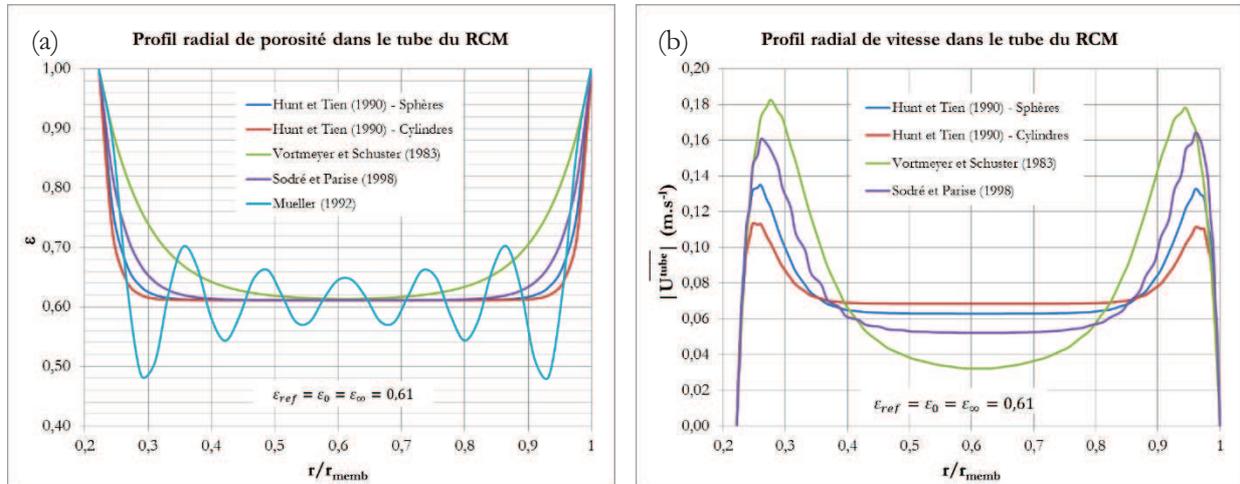


Figure 97 – Comparaison des profils radiaux de porosité (a) et de vitesse superficielle (b) à mi-hauteur du tube du RCM pour une alimentation à 300 NmL.min^{-1} d'un binaire à 30 %mol. en H_2 dilué dans N_2 , pour des pressions au rétentat de 2,9 bar et au perméat de 0,5 bar

Au vue de la forme du catalyseur utilisé, la formulation de Hunt et Tien pour les particules cylindriques sera employée pour la modélisation du profil radial de porosité dans le tube du RCM.

Les propriétés structurelles du lit fixe étant à présent déterminées, il reste à quantifier l'influence de la friction molécules/particules sur le transfert de quantité de mouvements.

A5 - C. Perte de charge

Lorsqu'un fluide percole un milieu poreux dense (i.e. à d_{memb}/d_p important), la perte de pression induite est principalement liée à la friction des molécules sur la surface des particules. Celle-ci est quantifiée par la loi d'Ergun donnant pour expression du facteur de friction [208] :

$$f = \frac{\Delta P}{uL_{memb}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{\rho_g \varphi^2 d_p^2} + 1,75 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3 \varphi d_p} |\bar{u}| \quad (A5-60)$$

Cette corrélation semi-empirique est une association des équations de Blake-Kozeny (premier terme de la relation(A5-60)), représentatif de la perméabilité du milieu poreux, et Burke-Plummer décrivant les pertes de charges dans des lits de particules monodispersées respectivement pour les régimes laminaires $Re_p/(1 - \varepsilon) < 10$ et turbulent $Re_p/(1 - \varepsilon) > 1000$.

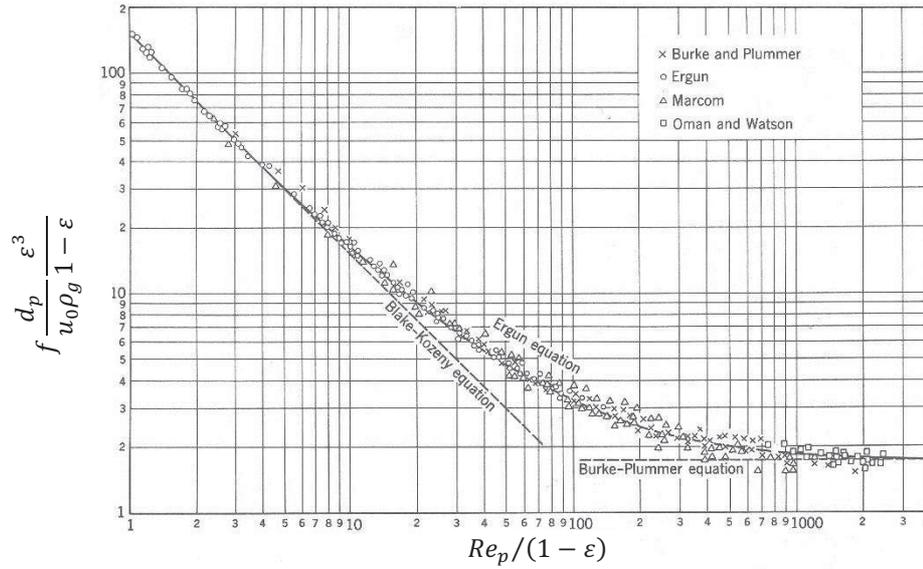


Figure 98 – Évolution du facteur de friction d'Ergun en fonction du nombre de Reynolds [127]

Même si elle fait souvent office de référence pour l'estimation des pertes de charges associées à la traversée d'un lit fixe par un fluide, la corrélation d'Ergun a souvent été modifiée pour tenir compte d'effets spécifiques tels que la rugosité des particules [209] [210], la morphologie des particules [211] ou encore la présence de la paroi contenant le lit fixe. Ce dernier point prend en effet de l'importance lorsque l'aire de la surface développée par la paroi n'est plus négligeable devant celle des particules. Mehta et Hawley [212] ont étudié l'effet de la paroi sur la perte de charge dans des lits fixes ayant un rapport diamètre de tube sur diamètre de particule (d_{memb}/d_p) compris entre 7 et 91 et des nombres de Reynolds $Re_p < 7$. Une étude analogue a été menée par Chu et Ng [213] pour $2,9 < d_{memb}/d_p < 24$ et $Re_p < 5$. Les résultats de ces travaux ont montré que la perte de charge se comporte comme prédit par l'équation d'Ergun (A5-60) seulement lorsque $d_{memb}/d_p > 15$. Pour des valeurs en deçà de cette limite, la perte de charge mesurée est plus importante, pour n'importe quelle valeur du nombre de Reynolds particulière, que celle prédite.

Des études de perte de charge en régime turbulent Leva [214] et Foumeny et ses collaborateurs [215] dans des lits fixes constitués de particules sphériques, cylindriques et annulaires dans le domaine $3 < d_{memb}/d_p < 24$. Ils ont conclu que la perte de charge prédite par la loi d'Ergun était correcte pour $d_{memb}/d_p > 15$. En dessous de cette limite, pour tout Re_p , la perte de charge diminue à mesure que d_{memb}/d_p décroît.

Ces effets de parois ont été largement étudiés par Eisfeld and Schnitzlein [216]. En comparant 24 corrélations disponibles dans la littérature au 2300 points expérimentaux (issus de 13 sources différentes) disponibles, ils ont conclu que la corrélation de Reichelt [217], corrigeant celle d'Ergun pour prendre en compte ces effets de parois, représentait le plus fidèlement la perte de charge dans un lit fixe de particules dans le domaine de fonctionnement $0,01 < Re_p < 17635$, $1,624 < d_{memb}/d_p < 250$ et $0,33 < \epsilon_0 < 0,882$. Le RCM utilisé sur le pilote RCM-D1 ayant un rapport $d_{memb}/d_p \cong 14$, cette formulation sera retenue pour la détermination du coefficient de friction :

$$f = \frac{\Delta P}{uL} = K_1 A_w^2 \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu}{\rho_g \varphi^2 d_p^2} + B_W \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3 \varphi d_p} |\bar{u}|$$

$$A_w = 1 + \frac{2}{3(1 - \epsilon) d_{memb}/d_p} \quad (A5-61)$$

$$B_W = \left[k_1 (d_p/d_{memb})^2 + k_2 \right]^{-2}$$

Les paramètres K_1 , k_1 et k_2 diffèrent en fonction de la forme des particules constituant le lit fixe.

Géométrie	K_1	k_1	k_2
Sphères	154	1,5	0,88
Cylindres	190	2	0,77

Tableau 37 – Paramètres de la relation de Reichelt [216]

Le calcul de la perte de charge associée à la traversée du flux réactionnel gazeux au sein du lit fixe du RCM sera donc effectuée par la corrélation de Reichelt en utilisant les paramètres associés aux particules cylindriques.

Résumé

Le tritium est un radioélément produit par fission ternaire ou activation neutronique au sein des réacteurs de fission et utilisé comme combustible dans les machines de fusion (comme, en autres, le JET en Angleterre ou le futur ITER à Cadarache). Des études sont actuellement en cours sur la gestion de cette ressource que ce soit en vue de son utilisation ou de son élimination d'effluents gazeux, liquides ou de déchets. Cette thèse se propose d'étudier la revalorisation du tritium en tant que combustible pour les machines de fusion par le biais d'un Réacteur Catalytique à Membrane (RCM). Celui-ci associe les phénomènes de conversion catalytique de l'eau tritiée, par échange isotopique avec le diprotium selon la réaction générique $Q_2O + H_2 \rightleftharpoons H_2O + Q_2$ ($Q = H, D$ ou T), et de perméation sélective, d'une membrane à base de palladium. Ce matériau présente une perméabilité exclusive aux isotopes de l'hydrogène H, D et T par formation respective d'hydrures, deutérées ou tritiées de palladium. Au sein du RCM, ces flux transmembranaires permettent, par retrait des produits de réactions, d'atteindre des taux de conversion plus élevés que dans un réacteur à lit fixe à parois imperméables (loi de Le Chatelier).

Au CEA, un banc d'essais utilisant le deutérium comme simulant du tritium a été construit dans l'objectif d'étudier de manière séparée, à l'échelle du laboratoire, ces propriétés de conversion et de perméation ainsi que leur couplage. Grâce au développement d'une méthode permettant l'analyse simultanée des isotopologues de l'eau et du dihydrogène par spectrométrie de masse, il a été montré, d'une part, que le catalyseur à base de nickel utilisé présente une activité suffisante pour que l'état d'équilibre thermodynamique des réactions d'échange isotopique soit atteint très rapidement et d'autre part, que le flux de perméation des isotopologues du dihydrogène suit une loi de Richardson. Des analyses de sensibilités sur les paramètres opératoires montrent que les performances globales du RCM (i.e. facteur de dédeutération) croissent avec la température, la différence de pression transmembranaire, le débit de balayage et le temps de séjour dans le tube, mais passent par un maximum avec la variation de la teneur en vapeur d'eau lourde dans le gaz à traiter.

Sur la base de ces observations, un modèle phénoménologique quantifiant les transferts de quantités de mouvement et de matière a été développé. Il rend compte du comportement global observé expérimentalement même si un effort reste à fournir sur la modélisation de la perméation des espèces hétéronucléaires. Grâce aux principes physiques sur lesquels il est basé et aux règles de similitudes existant entre les propriétés physico-chimiques des différents isotopologues (loi de Graham), ce modèle est aisément extrapolable au traitement d'espèces tritiées.

Mots-clefs : Réacteur catalytique à membrane, detritiation, eau tritiée, spectrométrie de masse, RCM-D1, couplage réaction/séparation

Abstract

Tritium is produced in light and heavy water reactor fuel by ternary fission or neutron activation. This by-product is used as fuel in fusion fuel reactors such as JET in Culham or ITER in Cadarache (France). The growing interest of this research area will make the tritium fluxes increase; it is then worth addressing the question of its future whether it will be used or flushed out from liquid and gaseous effluents or waste. This thesis studies the recovery of tritium as fuel for fusion machines by means of packed bed membrane reactor (PBMR). Such a reactor combines catalytic conversion of tritiated water thanks to isotope exchange with hydrogen according to the reversible reaction $Q_2O + H_2 \rightleftharpoons H_2O + Q_2$ ($Q = H, D$ or T) and selective permeation of Q_2 through Pd-based membrane. In fact, palladium has the ability to bond with hydrogen isotopes, creating a selective permeation barrier. In the PBMR, thanks to the reaction products withdrawal, these permeation fluxes drive the heavy water conversion rate, to higher values than those reached in conventional fixed bed reactors (Le Chatelier's law).

In order to study PBMRs, the CEA has built a test bench, using deuterium instead of tritium, allowing the analysis of their conversion and separation performances at the laboratory scale. An in-house method has been developed to determine simultaneously hydrogen and water isotopologues content by mass spectrometer analysis. It was experimentally shown that the activity of Ni-based catalyst used in this study was sufficient to allow the isotope exchange reactions to reach their thermodynamic equilibrium in a very short time. In addition, hydrogen permeation flux was shown to follow a Richardson's law. Sensitivity studies performed on the PBMR's main operating parameters revealed that its global performance (i.e. dedeuteration factor) increases with the temperature, the transmembrane pressure difference, the sweep gas flow rate and the residence time in the catalyst particle bed but reaches a maximum with the variation of heavy water content in the feed stream.

According to these observations, a phenomenological 2D model, describing momentum and mass transfers, was developed. Simulations results are in good agreement with the general behavior observed experimentally. Results show that modeling of the permeation of heteronuclear species should account for crossed-interactions of the hydrogen isotopologues on the mass transfer of one specie. Nevertheless, thanks to the modeling approach used and the similitude rules existing between isotopologues' physical and chemical properties (Graham's law), this model can be easily extrapolated to the processing of tritium containing mixtures.

Keywords: packed bed membrane reactor, detritiation, tritiated water, mass spectrometry, RCM-D1, reaction/separation coupling