THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

PRÉPARÉE AU LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE

École doctorale n°553

CARNOT PASTEUR

Doctorat de Chimie-Physique

Par

M. Maxence GIRAUDET

Coadsorption de l'hydrogène et du deutérium sur zéolithes à températures cryogéniques : effet des propriétés de l'adsorbant sur la sélectivité

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 11 avril 2019

Composition du Jury :

MmePRÉ Pascaline	Professeure, École des Mines de Nantes, GEPEA	Présidente
M.DE WEIRELD Guy	Professeur, Université de Mons, UMONS	Rapporteur
M.FARRUSSENG David	Directeur de recherche CNRS, IRCELYON	Rapporteur
M. BELLAT Jean-Pierre	Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté, ICB	Directeur de thèse
M. BEZVERKHYY Igor	Chargé de recherche CNRS, ICB	Codirecteur de thèse
M. MACAUD Mathieu	Ingénieur de recherche, CEA	Encadrant CEA

Remerciements

Je tiens à remercier Jean-Pierre BELLAT et Igor BEZVERKHYY pour avoir accepté de diriger cette thèse et de m'avoir accompagné durant ces trois années

J'aimerais remercier Mathieu MACAUD et tout le personnel du service tritium du centre de Valduc pour leur accueil au sein de leurs équipes et pour m'avoir permis de conférer une dimension industrielle à ces travaux de thèse.

Je remercie Guy de WEIRELD et David FARRUSSENG d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et Pascaline PRE d'avoir accepté d'être présidente du jury de thèse.

J'adresse des remerciements particuliers à Guy WEBER pour l'aide précieuse qu'il a pu apporter durant ma thèse de doctorat.

Je remercie ma famille pour son soutien indéfectible au cours de la thèse.

Je souhaite également remercier mes collègues et amis, Céline DIRAND, Julie ROSSIT, Delphine GUFFOND, Antoine PATT, Bastien RADOLA, Guillaume COMBES, Kévin CROUVIZIER-URION et Quentin PUJOL pour avoir toujours été présents à mes côtés y compris pendant les moments les plus difficiles de la thèse.

Enfin, j'aimerais remercier dans l'ensemble les membres du département Interfaces qui ont été présents tout au long de ma formation et m'ont soutenu dans mes projets, sans qui je n'aurais sans doute pas été jusqu'ici.

Sommaire

INTRODUCTION 9

CHAPITRE I – Etude bibliographique 13

PARTIE A – SEPARATION DES ISOTOPES DE L'HYDROGENE PAR ADSORPTION SELECTIVE 13

I.1. Avant-propos – Les isotopes de l'hydrogène 13

I.2. Principe de l'adsorption 16

I.2.1. Adsorption d'un corps simple 17

I.2.2. Adsorption d'un mélange de gaz 21

I.3. Les mécanismes d'adsorption sélective 28

I.3.1. Séparation stérique ou géométrique 29

I.3.2. Séparation cinétique 29

I.3.3. Séparation thermodynamique 29

I.4. Séparation par adsorption sélective des mélanges H_2 + D_2 30

I.4.1. Adsorption de l'hydrogène et de ses isotopes sur solides microporeux 30

I.4.2. Tamisage quantique 30

PARTIE B – LES ADSORBANTS EMPLOYES POUR LA SEPARATION DE MELANGES H_2 + D_2 37

I.5. Les matériaux à base de carbone 37

I.5.1. Matériaux carbones étudiés pour la séparation H_2/D_2 38

I.5.2. Vieillissement des matériaux carbonés sous atmosphère tritium 38

I.6. Les zéolithes 39

I.6.1. Structure 39

I.6.2. Paramètres influençant la taille des pores dans les zéolithes 40

I.6.3. Echange ionique 42

I.6.4. Les zéolithes étudiées pour la séparation H_2/D_2 43

I.7. Metal-organic frameworks (MOFs) 45

I.7.1. Structure 45

I.7.2. MOFs étudiés pour la séparation H_2/D_2 47

I.7.3. Vieillissement des MOFs 49

I.8. Conclusion sur l'étude bibliographique 49

CHAPITRE II – Matériaux et techniques expérimentales 51

II.1. Préparation et caractérisation des adsorbants 51

II.1.1. Structure FAU 51

II.1.2. Structure LTA 53
II.1.3. Autres structures 54
II.2. Gaz adsorbables 54
II.3. Technique d'adsorption 55
II.3.1. Introduction 55
II.3.2. Appareillage de coadsorption 56
II.4. Conditions expérimentales 69
II.5. Cinétique de coadsorption 70
CHAPITRE III – Influence de la structure, du rapport Si/Al et du cation des zéolithes sur la sélectivité d'adsorption à 77 K 73
III.1. Rôle de la structure zéolithique 73
III.1.1. Adsorption des corps purs 74
III.1.2. Adsorption des mélanges 75
III.2. Effet du rapport Si/Al sur la sélectivité et la capacité d'adsorption 78
III.2.1. Adsorption des corps purs 78
III.2.2. Adsorption des mélanges 81
III.3. Adsorption des mélanges par la zéolithe NaX 82
III.3.1. Isothermes d'adsorption 83
III.3.2. Effet de la composition sur la sélectivité d'adsorption 85
III.3.3. Conclusion sur les zéolithes FAU sodiques 87
III.4. Effet de la nature du cation compensateur de charge sur la sélectivité des zéolithes FAU 88
III.4.1. Adsorption des corps purs 88
III.4.2. Adsorption des mélanges 89
III.4.3. Comparaison entre les données de coadsorption et l'IAST 92
III.4.4. Conclusion sur le rôle du cation dans les zéolithes FAU 93
III.5. Adsorption des isotopes de l'hydrogène par les zéolithes LTA 94
III.5.1. Étude de la zéolithe NaA – Isothermes d'adsorption des corps purs 94
III.5.2. Influence de la nature du cation sur la sélectivité à faible remplissage dans les zéolithes LTA échangées 96
III.5.3. Conclusions sur le rôle des cations dans les zéolithes LTA 97
CHAPITRE IV – Tests de la zéolithe MgX dans des unités pilotes de séparation 99
IV.1. Introduction et contexte 99

IV.2. Matériaux et procédés de séparation 100
IV.2.1. Préparation du matériau adsorbant 100
IV.2.2. Fluides adsorbables 101
IV.2.3. Procédés de séparation 101
IV.2.4. Activation des colonnes remplies 108
IV.3. Résultats expérimentaux 108
IV.3.1. Quantités de D_2 et H_2 adsorbées à temps de contact court 108
IV.3.2. Séparation H_2-D_2 110
IV.3.3. Séparation HDT 111
IV.4. Étude de l'adsorption d'eau dans la zéolithe MgX 112
IV.4.1. Adsorption de l'eau à température ambiante 112
IV.4.2. Influence de la température d'activation 114
IV.4.3. Adsorption de l'hydrogène sur la zéolithe MgX contenant de l'eau 114
IV.5. Conclusions 115

CHAPITRE V – Sélectivité d'adsorption à l'équilibre thermodynamique - Influence de la composition du mélange et de la température à fort remplissage 117

V.1. Coadsorption à l'équilibre thermodynamique sur NaA et NaX et comparaison avec IAST 117
V.2. Influence de la composition du mélange à 77 K 119
V.2.1. Diagrammes de sélectivité x-y pour NaX et NaA 119
V.2.2. Sources possibles de non-idéalité 120
V.3. Influence de la température sur la sélectivité d'adsorption 122
V.3.1. Adsorption des corps purs 122
V.3.2. Adsorption des mélanges 126
V.4. Conclusions 131

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 133

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 137

ANNEXES 143

Lexique

Constantes physiques :

k_b	$1{,}38064852.10^{-23}\ J.K^{-1}$	*Constante de Boltzmann*
h	$6{,}62607015.10^{-34}\ J.s$	*Constante de Planck*
$\hbar$	$1{,}054571800.10^{-34}\ J.s$	*Constante de Planck réduite*
R	$8{,}31446\ J.mol^{-1}.K^{-1}$	*Constante des gaz parfaits*
N_A	$6{,}022140857.10^{23}\ mol^{-1}$	*Nombre d'Avogadro*

Unités :

1 uma = $1{,}66056.10^{-27}$ kg	Unité de masse atomique
molec.uc^{-1}	Molécules par unité cristalline
1 hPa = 1 mbar	

Notations :

x_i	Fraction molaire du constituant i dans la phase adsorbée
y_i	Fraction molaire du constituant i dans la phase gazeuse
N^a	Quantité adsorbée
P	Pression
$\alpha_{(A/B)}$	Sélectivité d'adsorption envers le constituant A par rapport au constituant B

Abréviations :

FAU	*Faujasite*
LTA	*Linde Type A (zéolithe A)*
CHA	*Chabazite*
MOR	*Mordenite*
MOF	*Metal-Organic Framework*

INTRODUCTION

L'hydrogène, élément chimique le plus abondant dans l'univers, est un vecteur prometteur pour le développement de nouvelles sources énergétiques alternatives aux énergies fossiles. De nombreuses applications peuvent être citées comme par exemple les piles à combustibles et l'énergie thermonucléaire.

Les deux autres isotopes de l'hydrogène, le **deutérium** et le **tritium**, sont des éléments rencontrés dans divers procédés intervenant dans les domaines nucléaire et biomédical. Les composés deutérés sont par exemple utilisés dans les techniques d'analyse spectroscopiques infrarouge et RMN (résonance magnétique nucléaire). Le tritium peut être utilisé comme traceur en recherche biomédicale. L'eau lourde D_2O joue un rôle crucial en tant que modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires à eau lourde.

Le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, est formé naturellement en haute atmosphère lors de processus cosmogéniques par réaction de l'azote avec un neutron rapide. Cette production naturelle s'élève à environ 200 g par an. Il peut également être produit par bombardement neutronique notamment à partir du lithium [1]. Instable, il se transforme spontanément en hélium 3 par émission β^- et sa période de demi-vie est de 12,3 ans.

Dans un futur proche, la fusion nucléaire sera une nouvelle source d'énergie qui aura besoin d'utiliser des quantités importantes de deutérium et de tritium. En effet, les réacteurs à fusion de type ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) et DEMO (*DEMOnstration Power Station*) vont générer de grands volumes de gaz constitués d'hélium et d'isotopes de l'hydrogène. Ces mélanges complexes devront être traités directement sur site, de façon à pouvoir recycler le tritium [2][3][4].

Pour les besoins du centre CEA de Valduc, la mise en œuvre des trois isotopes de l'hydrogène (hydrogène ${}_1^1H$, deutérium ${}_1^2D$ et tritium ${}_1^3T$) implique l'exploitation de

divers procédés de séparation et purification. Cette exploitation génère des effluents résiduels contenant des espèces tritiées. Le développement d'un procédé de décontamination poussée doit permettre d'en améliorer la gestion et le retraitement.

Les isotopes de l'hydrogène possèdent la particularité de présenter des différences significatives en termes de masse. Ainsi, en unités de masse atomique (uma), l'isotope le plus léger, l'hydrogène ou protium ${}_1^1H$ possède une masse de 1,008 uma ; le deutérium ${}_1^2D$, une masse de 2,014 uma ; et le tritium ${}_1^3T$ une masse de 3,016 uma. Ces différences confèrent logiquement aux espèces pures, ainsi qu'à leurs combinaisons chimiques avec d'autres éléments, des propriétés très particulières. Une large variété de procédés tirant partie de ces écarts est donc susceptible de conduire à la séparation des isotopes de l'hydrogène, comme par exemple la diffusion au travers de membranes de palladium [5], la distillation cryogénique ou l'échange chimique comme dans le procédé de Girdler [6][7]. Ces procédés sont cependant coûteux en énergie et ne possèdent pas un facteur de séparation élevé.

La méthode de séparation par physisorption constitue l'une des technologies de séparation les plus importantes dans l'industrie moderne. Parfaitement réversible, la physisorption sur solides poreux permet de réutiliser les matériaux adsorbants, limitant la génération de déchets. Les procédés basés sur l'adsorption comme par exemple ceux utilisés pour séparer N_2 et O_2 ou CO_2 et CH_4 reposent sur des différences notables de propriétés physico-chimiques des molécules (taille, polarité, polarisabilité…). Il en est autrement avec les isotopes de l'hydrogène dont les propriétés sont voisines. Cependant, il a été démontré que les isotopes de l'hydrogène peuvent être séparés par physisorption sur des zéolithes à des températures cryogéniques [8][9]. Les sélectivités restent néanmoins assez faibles et les mécanismes de séparation ne sont pas bien identifiés. Il s'avère donc nécessaire d'étudier de manière approfondie les mécanismes de coadsorption des isotopes de l'hydrogène mis en jeu dans les matériaux poreux afin de développer des matériaux adsorbants plus performants.

Cette thèse, initiée par le centre CEA de Valduc, fait l'objet d'une collaboration entre le département tritium et le groupe ASP (Adsorption sur Solides Poreux) du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne de l'université Bourgogne Franche-Comté. Elle s'inscrit dans le cadre du développement d'un nouveau procédé de séparation des isotopes de l'hydrogène par chromatographie sur colonne remplie avec rétention préférentielle des isotopes les plus lourds au sein du matériau. À cette fin, les objectifs visés dans ce travail sont les suivants :

- Acquérir des données expérimentales sur la coadsorption de mélanges $H_2 + D_2$ sur une large gamme de zéolithes et dans diverses conditions opératoires ;
- Comprendre les mécanismes de séparation des isotopes de l'hydrogène dans les zéolithes afin d'identifier les paramètres physico-chimiques qui gouvernent la sélectivité d'adsorption D_2/H_2 (rapport Si/Al, diamètre et géométrie des pores, nature des cations, température, etc.) ;
- Proposer un matériau adsorbant et sélectif pour le développement au centre CEA de Valduc d'une unité de séparation par adsorption performante.

Tous les résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse constitueront également une base de données pour valider les simulations réalisées par ailleurs sur des mélanges gazeux plus complexes et radioactifs (HD, HT, DT, T_2), bien plus délicats à aborder expérimentalement.

La démarche appliquée au cours de cette thèse pour atteindre les objectifs visés est la suivante :

- Conception et mise au point d'un appareillage manométrique de coadsorption couplé à la spectrométrie de masse afin de pouvoir déterminer expérimentalement les isothermes de coadsorption de mélanges H_2 + D_2 et les sélectivités d'adsorption ;
- Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux adsorbants zéolithiques de structures et compositions chimiques variées ;
- Mesure des équilibres d'adsorption des corps purs et des mélanges à différentes températures (capacité d'adsorption, sélectivité d'adsorption) ;
- Sélection des meilleurs matériaux pour effectuer des expériences sur les unités pilotes de séparation du centre CEA de Valduc et réaliser des courbes de perçage sur des mélanges d'isotopes de l'hydrogène.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une synthèse bibliographique sur la séparation H_2/D_2 par adsorption sur des matériaux adsorbants de nature différente. Dans la première partie sont abordés les principes de l'adsorption des corps purs et des mélanges ainsi que les mécanismes régissant la séparation par adsorption sélective sur solides poreux, notamment le phénomène de tamisage quantique qui intervient dans la séparation des isotopes de l'hydrogène. La deuxième partie est consacrée à la revue des propriétés des différents types de matériaux (charbons actifs, zéolithes et Metal-Organic Frameworks) qui ont déjà été étudiés pour la séparation de l'hydrogène et du deutérium.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des techniques expérimentales et des matériaux utilisés. Y sont d'abord décrits les matériaux adsorbants qui ont été préparés et étudiés dans ce travail. Il est ensuite présenté l'appareillage de coadsorption basé sur le couplage de la manométrie et de la spectrométrie de masse. Une attention particulière est portée à la description de la méthodologie utilisée pour mesurer les isothermes de coadsorption et les sélectivités d'adsorption.

Le troisième chapitre porte sur l'étude du rôle des paramètres physico-chimiques des matériaux adsorbants sur la sélectivité d'adsorption à 77 K (taille et géométrie des pores, rapport Si/Al, nature du cation compensateur de charge, etc.), dans des conditions proches de celles du procédé de séparation mis en œuvre au centre CEA de Valduc.

Dans le quatrième chapitre sont décrits les tests réalisés sur les deux unités pilotes de séparation du centre CEA de Valduc en utilisant une zéolithe faujasite échangée au magnésium, la zéolithe MgX, afin d'étudier la séparation des isotopes de l'hydrogène dans des conditions dynamiques.

Le dernier chapitre rapporte une étude dédiée à la coadsorption de D_2 et H_2 sur les zéolithes NaX et NaA à l'équilibre thermodynamique. Y sont discutés les effets de la composition du mélange à 77 K ainsi que l'effet de la température sur la sélectivité d'adsorption.

Une conclusion clôt le rapport en rappelant les résultats majeurs obtenus dans cette thèse et en proposant quelques perspectives à développer à la suite de ce travail.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE A – SEPARATION DES ISOTOPES DE L'HYDROGENE PAR ADSORPTION SELECTIVE

I.1. Avant-propos – Les isotopes de l'hydrogène

L'hydrogène atomique existe sous trois formes isotopiques :

- L'**hydrogène** ^1_1H (noté H), aussi appelé protium, a été isolé pour la première fois en 1766. Son abondance naturelle est de 99,985 % [10]. À température et pression standard, l'hydrogène forme le **dihydrogène** H_2, gaz sans odeur, incolore, extrêmement inflammable. L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers (75 % de la masse totale) mais sa présence dans la croûte terrestre est faible par rapport à celle du silicium et de l'oxygène. Sur Terre, l'hydrogène se trouve principalement oxydé sous la forme d'eau et il est, avec le carbone, l'un des principaux constituants des composés organiques.

- Le **deutérium** ^2_1H (noté D) est un isotope stable de l'hydrogène qui a été découvert en 1931 par méthode spectroscopique. Son abondance naturelle est de 0,015 %. Il est isolé de l'hydrogène par électrolyse de solutions aqueuses et est utilisé en physique nucléaire comme élément transmutant ou comme ralentisseur de neutrons [1].

- Le **tritium** ^3_1H (noté T), contrairement à l'hydrogène et au deutérium, possède un noyau instable. Les produits de sa désintégration sont un noyau ^3_2He, une particule β^- (avec une énergie moyenne de 5,5 keV) et un antineutrino. Il est formé en haute atmosphère à la suite du bombardement des atomes d'azote par les rayons cosmiques. Son existence a été mise en évidence pour la première fois en 1934. Son temps de demi-vie est court (12,3 ans). De ce fait, il n'est présent à l'état naturel que

sous forme de traces mais il peut être formé de manière industrielle à partir du lithium ou à partir d'eau lourde.

Les trois isotopes de l'hydrogène atomique peuvent se combiner entre eux pour former six constituants moléculaires :

- H_2, le dihydrogène ;
- D_2, le dideutérium ;
- T_2, le ditritium ;
- HD, l'hydrogène deutéré ;
- HT, l'hydrogène tritié ;
- DT, le deutérium tritié.

Les équilibres de recombinaison des molécules entre elles sont les suivants (à l'état gazeux, dans les conditions standards de pression et à 298 K) [11] :

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD \qquad K = 3{,}26$$
$$D_2 + T_2 \rightleftarrows 2DT \qquad K = 3{,}82$$
$$H_2 + T_2 \rightleftarrows 2HT \qquad K = 2{,}57$$
$$H_2 + DT \rightleftarrows HD + HT \qquad K = 1{,}48$$
$$D_2 + HT \rightleftarrows HD + DT \qquad K = 2{,}20$$
$$T_2 + HD \rightleftarrows HT + DT \qquad K = 1{,}74$$

Le dihydrogène H_2 est appelé « hydrogène » dans le langage courant. Dans la suite de ce document, les termes « hydrogène » et « deutérium » feront référence aux molécules de dihydrogène et dideutérium respectivement.
Contrairement aux autres éléments du tableau périodique, chaque isotope de l'hydrogène porte un nom spécifique. L'origine de cette exception provient de la grande différence de masse entre l'hydrogène, le deutérium et le tritium. Ces différences influencent les propriétés physico-chimiques des constituants de manière significative. Cet effet isotopique peut également influencer la cinétique des réactions qui devient considérablement ralentie en présence d'eau lourde (D_2O) ou de molécules organiques contenant du deutérium. Le tableau 1.1 reporte quelques propriétés physico-chimiques obtenues pour les six constituants moléculaires de l'hydrogène.

Tableau 1.1 – Données thermodynamiques relatives aux six constituants formés à partir de la combinaison des isotopes de l'hydrogène [11].

	H_2	**HD**	**HT**	**D_2**	**DT**	**T_2**
Masse molaire / g.mol^{-1}	2,015	3,021	4,023	4,028	5,030	6,032
Température critique / K	33,25	38,28	38,30	38,35	39,50	40,60
Pression critique / bar	12,80	16,28	16,40	16,43	17,30	18,10
Volume critique / cm^3.mol^{-1}	79,9	60,3	60,3	62,8	58,5	57,1
Température point triple / K	13,80	16,60	17,70	18,69	19,79	20,62
Pression point triple / bar	0,703	1,237	1,458	1,713	2,008	2,160
Température d'ébullition / K (1 bar)	20,39	22,54	23,60	23,67	24,30	24,90

À l'heure actuelle, la séparation de mélanges isotopiques est effectuée à l'aide de procédés comme la distillation cryogénique ou l'échange chimique dans le procédé de Girdler.

La **distillation cryogénique** est employée en milieu industriel pour la séparation de gaz à des températures très faibles (T ~ 20 K) et des pressions de travail élevées. Les constituants gazeux qui composent le mélange sont alors séparés à partir de leurs différentes températures d'ébullition. Le mélange contenant les isotopes de l'hydrogène est injecté dans une colonne de distillation refroidie à l'hélium [12]. Ce procédé présente un avantage pour la production directe de D_2 ou H_2 purs. Cependant, il est extrêmement coûteux en énergie pour le refroidissement et le facteur de séparation est faible (1,5 à 24 K et 3 à 20 K) [13]. La différence de température d'ébullition entre H_2 et D_2 est faible (20,4 K pour H_2 et 23,7 K pour D_2). Des gaz secs doivent être utilisés, la vapeur d'eau étant susceptible de se solidifier dans l'équipement cryogénique et de bloquer le procédé.

L'échange chimique (ou **procédé de Girdler**) repose sur des cinétiques de réactions différentes entre les isotopes de l'hydrogène pour la séparation des isotopes : bien que l'hydrogène et le deutérium possèdent le même nombre d'électrons, les réactions chimiques ne se déroulent pas à la même vitesse du fait de leur différence de masse atomique. Pour cette raison, le procédé de Girdler est utilisé pour produire l'eau lourde dans les centrales nucléaires civiles. Cette méthode met en jeu l'échange isotopique entre H_2S et l'eau lourde contenue dans l'eau ordinaire selon la réaction suivante :

$$H_2O + HDS_{(g)} \rightleftarrows HDO + H_2S_{(g)} \qquad (1.1)$$

Le procédé de séparation est constitué de deux colonnes maintenues à 30°C et 130°C. Le H_2S gazeux circule en circuit fermé entre les deux colonnes. De l'eau ordinaire alimente la colonne dite « froide ». À cette température, la réaction 1.1 est favorisée dans le sens de la formation de HDO. L'eau, enrichie en deutérium, est envoyée dans la colonne dite « chaude ». À la température de 130°C, la réaction 1.1 est cette fois favorisée dans le sens de la formation de HDS. L'eau alors appauvrie en deutérium est éliminée et le HDS gazeux formé est réutilisé dans la colonne froide pour réagir avec de l'eau ordinaire lors d'un nouveau cycle. À l'issue de nombreux cycles réactionnels, ce procédé permet d'enrichir l'eau ordinaire de 20 à 30 % en deutérium. L'obtention de l'eau lourde pure (~99,75 %) est effectuée en ajoutant un système de distillation sous vide. L'eau lourde peut alors être électrolysée afin de récupérer le deutérium sous forme de gaz pur. Comme pour la distillation cryogénique, le facteur de séparation est faible (entre 1,8 et 2,3 dans les conditions de température du procédé) et ce procédé est extrêmement coûteux en énergie et consommateur d'eau [13].

Dans ce contexte, des méthodes de séparation des isotopes de l'hydrogène plus efficaces doivent être envisagées. De nombreux procédés de séparation par adsorption ont été développés et employés depuis des années dans le contexte industriel, que ce soit pour séparer N_2 et O_2 ou CO_2 et CH_4[14], le retraitement des eaux usées par récupération

d'ions métalliques [15] ou par exemple la déshydratation du gaz naturel [16]. La séparation par physisorption sur solides poreux présente de nombreux avantages : par exemple, tous les gaz peuvent être physisorbés et ce de manière parfaitement réversible, ce qui permet de réutiliser les matériaux adsorbants, limitant ainsi la génération de déchets.

I.2. Principe de l'adsorption

Dans un matériau solide, les atomes localisés en surface n'ont pas le même environnement chimique que ceux situés en son cœur. Cette différence d'environnement, décrite par des liaisons manquantes avec les autres atomes du réseau, induit une énergie positive dite **superficielle**. Lorsque le solide est mis en contact avec une phase fluide (liquide ou gazeuse), des molécules de cette phase vont venir se fixer sur la surface du solide lors d'un processus appelé **adsorption**, ceci afin de diminuer l'énergie superficielle du système. L'accumulation des molécules à la surface constitue alors une couche interfaciale considérée comme une nouvelle phase thermodynamique : la phase **adsorbée**.

Ce phénomène d'adsorption peut se dérouler à n'importe quelle température ou pression et pour toutes les espèces chimiques connues. La figure 1.1 représente la formation de la couche interfaciale au cours de l'adsorption. Les molécules de la phase adsorbée (appelée aussi **adsorbat**) peuvent prendre place à la surface du solide (appelé **adsorbant**) ou retourner dans la phase gazeuse lors d'un phénomène de **désorption**, suivant un équilibre dynamique existant entre le nombre de molécules adsorbées et celles désorbées pendant un temps donné, appelé **équilibre d'adsorption**.

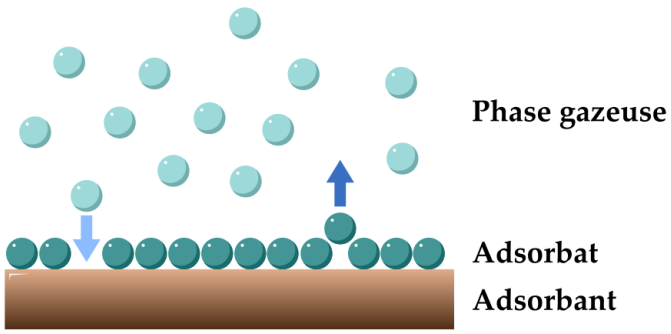


Figure 1.1 – Formation de la couche interfaciale au cours de l'adsorption.

L'adsorption est un processus **spontané** ($\Delta G_{ads} < 0$). La diminution de l'énergie superficielle induite par l'adsorption en fait un processus **exothermique** ($\Delta H_{ads} \leq 0$) caractérisé par une enthalpie d'adsorption pouvant être mesurée par des techniques calorimétriques. La phase adsorbée étant plus ordonnée que la phase gazeuse, sa formation entraîne une diminution de l'entropie du système ($\Delta S_{ads} < 0$).

Suivant la nature des forces responsables de la formation de la phase adsorbée, l'adsorption peut être physique (**physisorption**) ou chimique (**chimisorption**). Dans le cas de cette étude, l'adsorption de l'hydrogène et de ses isotopes sur matériaux adsorbants est un phénomène purement physique : la fixation des molécules d'adsorbat se fait essentiellement sous l'action des forces de Van der Waals (interactions non spécifiques) et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique (interactions spécifiques).

Les molécules adsorbées de manière physique ne subissent pas de modification de leur structure et le phénomène est généralement **réversible** (toute molécule adsorbée peut être désorbée en diminuant la pression ou en augmentant la température) [17].

I.2.1. Adsorption d'un corps simple

L'équilibre d'adsorption d'un corps simple sur un solide peut s'écrire :

$$A_g \rightleftarrows A_{ads} \tag{1.2}$$

La **variance** de l'équilibre d'adsorption peut être considérée comme le nombre de variables intensives devant être fixées afin de déterminer complètement l'état thermodynamique du système. Elle peut être calculée par la règle des phases de Gibbs :

$$v = N - r + P - \varphi \tag{1.3}$$

où N est le nombre de constituants dans le système, r est le nombre d'équilibres indépendants entre les phases, P est le nombre de variables intensives et ϕ est le nombre de phases.

Dans le cas de l'adsorption d'un corps simple, chaque constituant N est seul dans sa phase et trois phases thermodynamiques sont en présence :

- La phase gazeuse, constituée des molécules de gaz ;
- L'adsorbat formé par les molécules adsorbées à la surface du solide ;
- La phase solide qui est l'adsorbant.

L'adsorbant est considéré comme thermodynamiquement inerte, c'est-à-dire que ses propriétés sont supposées identiques en présence ou en l'absence d'adsorbat. Il n'y a donc qu'un seul équilibre indépendant entre les phases, l'équilibre d'adsorption décrit par la relation (1.2).
Le nombre de paramètres intensifs est de trois :

- La pression P ;
- La température T ;
- La pression d'étalement π.

La pression d'étalement π est une nouvelle variable intensive devant être introduite pour la représentation de l'équilibre d'adsorption. Lorsqu'un gaz est contenu dans une

enceinte tridimensionnelle de volume V, les collisions des molécules de la phase gazeuse avec les parois vont générer une pression P. Le travail mécanique élémentaire échangé avec le milieu extérieur pour modifier le volume vaut alors δW = -PdV. Dans le cas de la phase adsorbée, les molécules vont venir exercer une pression bidimensionnelle sur la surface A de l'adsorbant (figure 1.2). Le travail mécanique élémentaire exercé par cette pression de surface bidimensionnelle est alors défini par δW = -πdA.

Le sens physique de la pression d'étalement est analogue à celui de la tension de surface exercée par un film monomoléculaire à l'interface liquide-gaz. Pour une même surface A, l'ajout de molécules supplémentaires dans la phase adsorbée augmente la pression latérale exercée par la monocouche sur les bords du système.

Lors du processus d'adsorption, l'apparition de la phase adsorbée entraîne une diminution de la tension de surface à l'interface solide-gaz et cette diminution est définie par la pression d'étalement (équation 1.4).

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \qquad (1.4)$$

Dans cette équation, σ^0 représente la tension superficielle de la surface propre et σ la tension superficielle de la surface couverte par une couche d'adsorbat.

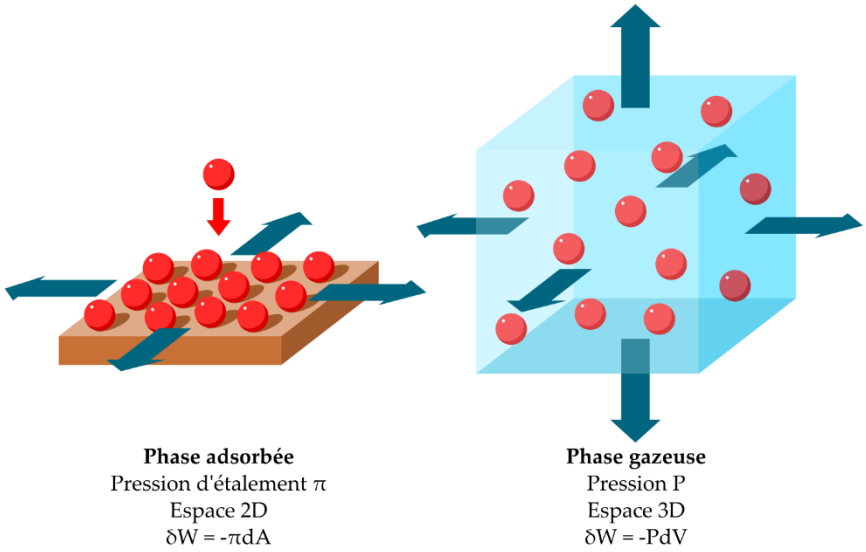


Figure 1.2 – Illustration de la pression d'étalement exercée par les molécules adsorbées sur une surface comparée à la pression exercée par un gaz dans un volume.

La pression d'étalement n'est pas directement mesurable expérimentalement mais elle est reliée aux autres grandeurs thermodynamiques et notamment à la quantité adsorbée n^a par l'isotherme de Gibbs [18]. Elle peut être calculée à partir de l'intégration des isothermes d'adsorption sous la forme $n^a = f\left(\ln\frac{P}{P^0}\right)_T$, comme décrit dans l'équation 1.5 :

$$\pi = \frac{RT}{A}\int_0^p n^a d\ln\frac{P}{P^0} \qquad (1.5)$$

L'équilibre d'adsorption est un système **divariant** et a donc deux degrés de liberté. Cela signifie que la pression d'étalement (ou la quantité adsorbée) dépend de la température et de la pression.

Il est alors possible de représenter l'équilibre d'adsorption de trois manières différentes :

- **L'isotherme d'adsorption** $n^a = f(P)_T$
- **L'isobare d'adsorption** $n^a = f(T)_P$
- **L'isostère d'adsorption** $P = f(T)_{n^a}$; $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)_{n^a}$

Ces trois représentations sont illustrées sur la figure 1.3.

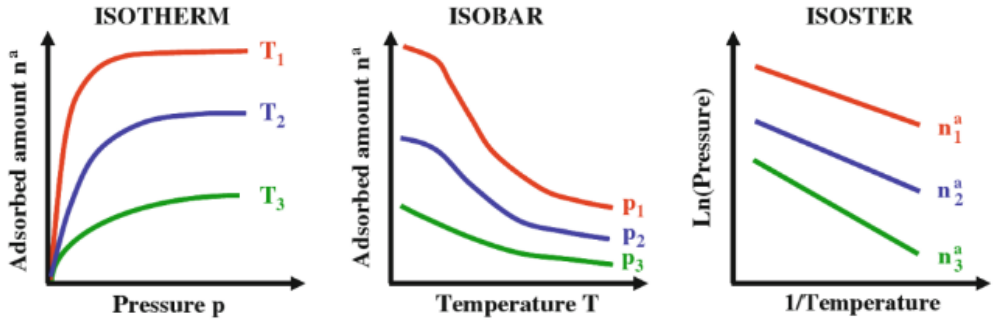


Figure 1.3 – Les trois représentations de l'équilibre d'adsorption d'un gaz sur un solide à température constante (isotherme), à pression constante (isobare) et à quantité adsorbée constante (isostère) [18].

i. Isotherme d'adsorption d'un corps simple

L'isotherme d'adsorption est la représentation qui est la plus couramment utilisée [18]. Elle est utilisée pour la caractérisation des solides poreux et la détermination de leur **capacité d'adsorption**.
L'IUPAC dénombre huit allures générales d'isothermes correspondant chacune à des mécanismes d'adsorption distincts. Elles sont représentées sur la figure 1.4 [19].

L'adsorption d'un gaz sur un solide est un processus qui se déroule dans une gamme de pression limitée par la pression de vapeur saturante P_S du constituant adsorbable à la même température que la température d'adsorption. Si la pression de vapeur est supérieure à P_S, l'adsorption est alors remplacée par la liquéfaction. La **saturation** est définie lorsque $P = P_S$ et la quantité adsorbée maximale atteinte est représentée par n_S. La notion de pression relative, qui est souvent employée pour la représentation des isothermes d'adsorption, est définie par le ratio P/P_S.

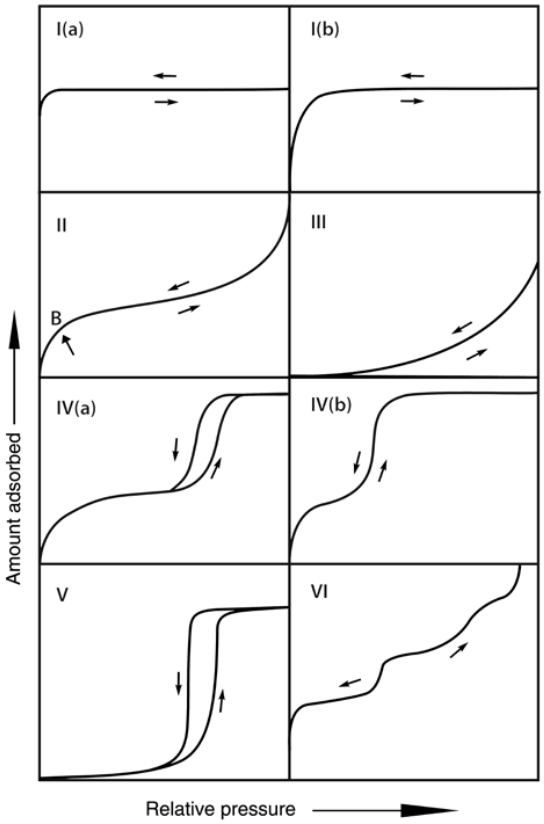


Figure 1.4 – Classification IUPAC des isothermes d'adsorption de gaz[19].

La capacité adsorbée maximale ndépend du volume poreux accessible du matériau. De plus, l'adsorption étant exothermique, les quantités adsorbées à une même pression diminuent quand la température augmente [20] (figure 1.5).

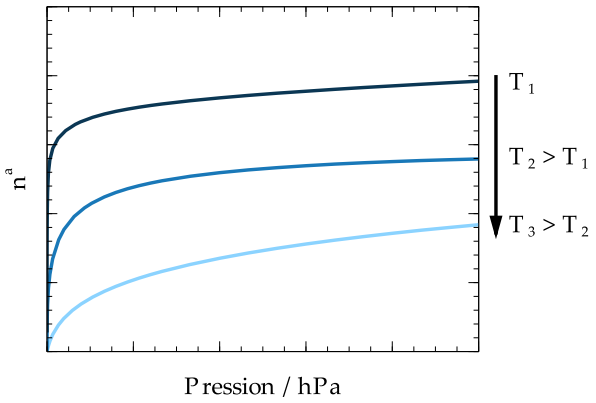


Figure 1.5 – Effet de la température sur la quantité de matière adsorbée n^a.

ii. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption n'est pas universelle. De nombreux modèles thermodynamiques ou empiriques ont été développés pour décrire, entre

autres, l'adsorption des gaz sur des solides non-poreux, mésoporeux ou microporeux. Cette étude portant sur l'adsorption de gaz par des solides microporeux, le tableau 1.2 dresse une liste non exhaustive des modèles généralement rencontrés avec ces matériaux.

Tableau 1.2 – Modèles d'isothermes d'adsorption couramment rencontrés pour décrire l'adsorption de gaz par des solides microporeux [21].

Isotherme	Équation	Remarque
Modèle de Henry	$n^a = \frac{K_H P}{P_S}$	Valable uniquement pour des faibles pressions (domaine de Henry). Dans ce domaine les quantités adsorbées sont faibles et les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
Modèle de Langmuir	$n^a = \frac{n_S K_L P}{1 + K_L P}$	Valable pour l'adsorption d'une monocouche dans des sites énergétiquement équivalents et sans interaction entre les molécules adsorbées. Respecte la loi de Henry.
Modèle de Langmuir Double Site	$n^a = \frac{n_{S,1} K_{L,1} P}{1 + K_{L,1} P} + \frac{n_{S,2} K_{L,2} P}{1 + K_{L,2} P}$	Utilisé pour décrire l'adsorption sur des matériaux possédant deux sites d'adsorption [22].
Modèle de Freundlich	$n^a = K P^{\frac{1}{n}}$	Ce modèle ne respecte pas la loi de Henry à basse pression et pas de limite de saturation.
Modèle de Sips (Langmuir-Freundlich)	$n^a = n_S * \frac{(bP)^{\frac{1}{n}}}{1 + (bP)^{\frac{1}{n}}}$	Ce modèle ne respecte pas la loi de Henry à basse pression mais ce modèle possède une limite de saturation finie.
Modèle de Toth	$n^a = n_S * \frac{bP}{[1 + (bP)^t]^{\frac{1}{t}}}$	Limité par la loi de Henry et a une limite de saturation finie.
Modèle de Dubinin-Radushkevich	$V = V_0 \exp\left[-\frac{1}{(\beta E_0)^2}\left(R_g T ln \frac{P}{P_S}\right)^2\right]$	Ce modèle ne respecte pas la loi de Henry à basse pression mais tend vers une limite finie quand P tend vers P_S.

I.2.2. Adsorption d'un mélange de gaz

Dans le cas de l'adsorption d'un mélange gazeux constitué de deux composés A et B, l'adsorbant solide va adsorber les deux composés et la phase adsorbée est un mélange A + B. Il y alors non pas un mais deux équilibres thermodynamiques à considérer :

$$A_g \rightleftarrows A_{ads} \quad (1.6)$$

$$B_g \rightleftarrows B_{ads} \quad (1.7)$$

L'équilibre d'adsorption, qui décrit le phénomène de compétition apparaissant lors de l'adsorption d'un mélange binaire, s'écrit :

$$A_g + B_{ads} \rightleftarrows A_{ads} + B_{gaz} \tag{1.8}$$

En supposant que la phase gazeuse et l'adsorbat sont **idéaux** (gaz parfait et interactions moléculaires dans le mélange adsorbé identiques à celles dans les adsorbats purs), les constantes d'équilibre des équations 1.6 et 1.7 peuvent s'écrire :

$$K_A(T) = \frac{x_A}{y_A\, P/P^0}$$
$$K_B(T) = \frac{x_B}{y_B\, P/P^0} \tag{1.9}$$

Dans ces équilibres, x_A et x_B sont les fractions molaires des constituants A et B dans la phase adsorbée à l'équilibre, y_A et y_B sont les fractions molaires des mêmes constituants dans la phase gazeuse à l'équilibre, P est la pression d'équilibre et P^0 est la pression de référence (10^5 Pa).

i. Sélectivité d'adsorption pour un mélange de gaz

Une **adsorption sélective** se produit quand la composition de la phase gazeuse est différente de la composition de la phase adsorbée à l'équilibre. Cela implique qu'un des constituants est plus adsorbé par le solide que les autres. Pour un mélange binaire A + B, la **sélectivité** de l'adsorbant pour le composé A par rapport au composé B est définie par l'équation (1.10) :

$$\alpha_{A/B} = \frac{x_A y_B}{y_A x_B} \tag{1.10}$$

Si $\alpha_{A/B} < 1$, le composé A est adsorbé en quantités plus faibles que le composé B et le matériau est sélectif pour B.
Si $\alpha_{A/B} = 1$, le solide adsorbe indifféremment les deux constituants et le processus d'adsorption n'est pas sélectif.
Si $\alpha_{A/B} > 1$, le composé A est adsorbé préférentiellement par rapport à B : le matériau est sélectif pour le constituant A.

La sélectivité est la constante d'équilibre associée à l'équilibre de l'équation (1.8) : $\alpha_{A/B} = K_A(T)/K_B(T)$. Elle est donc supposée être constante quelle que soit la composition du mélange pour une solution adsorbée idéale.

ii. Représentation de l'équilibre de coadsorption

Le système est ici caractérisé par sept paramètres thermodynamiques (P, T, π, y_A, y_B, x_A et x_B). L'application de la règle des phases de Gibbs pour un tel système donne une variance égale à 3, ce qui rend la représentation de l'équilibre d'adsorption binaire plus compliquée que pour un corps simple. Les équilibres d'adsorption pourraient alors être représentés dans un espace tridimensionnel, en traçant par exemple la quantité adsorbée en fonction de la pression dans une direction et la composition de l'adsorbat dans l'autre. Cependant, ce genre de représentation est rare car il nécessite une grande quantité de mesures effectuées pour différentes pressions et compositions. Généralement, l'**équilibre de coadsorption** est représenté dans un espace bidimensionnel avec certaines variables fixées comme par exemple :

- Les isothermes d'adsorption **totales** et **partielles** pour une composition initiale de la phase gazeuse constante ; $n^a = f(P)_{T,y_i^0}$ $n_i^a = f(P)_{T,y_i^0}$
- Le **diagramme de sélectivité x-y** pour une température et une pression constante ; $x_i = f(y_i)_{T,P}$
- La **sélectivité d'adsorption** en fonction de la quantité totale adsorbée pour un mélange de gaz de composition initiale constante ; $\alpha = f(n^a)_{T,y_i^0}$
- L'enthalpie de coadsorption et l'entropie molaire de l'adsorbat en fonction de la quantité adsorbée pour un mélange de gaz de composition initiale constante. $\Delta_r H^a = f(n^a)_{T,y_i^0}$ $S_{m,i}^a = f(n^a)_{T,y_i^0}$

Ces représentations sont illustrées sur la figure 1.6.

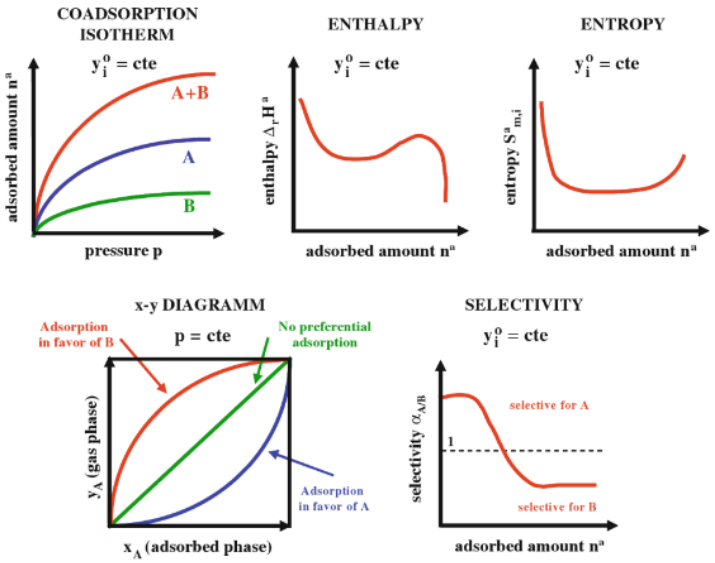


Figure 1.6 – Représentations de l'équilibre de coadsorption couramment employées pour un mélange binaire A + B [18].

iii. Modélisation IAST des isothermes de coadsorption

Si l'étude expérimentale de l'adsorption d'un composé pur est simple à réaliser, il n'en est pas de même pour l'étude de l'adsorption des mélanges qui nécessite la mesure de nombreux paramètres (pression, température, quantités totales et partielles adsorbées, composition du gaz) [23]. Pour pallier cette difficulté expérimentale, de nombreux modèles thermodynamiques ont été développés dans le but de prédire les isothermes de coadsorption ou d'adsorption partielles à partir des équilibres d'adsorption des corps purs. On retrouve ainsi par exemple les modèles de Langmuir ou Langmuir-Freundlich étendus au cas des mélanges, ou la **théorie de la solution adsorbée idéale** (*Ideal Adsorbed Solution Theory* ou IAST). Développée par Myers et Prausnitz en 1965 [24], la théorie de la solution adsorbée idéale, est un modèle thermodynamique analogue à la loi de Raoult pour les équilibres liquide-vapeur permettant de prédire les isothermes d'adsorption de mélanges à partir des seules isothermes d'adsorption des corps purs à la même température. L'IAST repose sur l'hypothèse que les espèces adsorbées forment un **mélange idéal**.

Une solution est dite **idéale** lorsque les interactions entre les molécules composant la solution sont toutes identiques quelles que soient les espèces. Ainsi, les molécules d'un mélange interagissent de la même manière que dans le cas des corps pur.

Pour les systèmes où cette hypothèse est applicable, l'IAST est un outil prédictif puissant et fiable permettant de réduire le besoin de mesures de coadsorption expérimentales qui peuvent s'avérer fastidieuses, tout particulièrement si plusieurs mélanges de composition variable doivent être étudiés [25].

Ce modèle a pu être appliqué avec succès pour de nombreux mélanges binaires [26], y compris H_2 + D_2[27]. Les prédictions IAST sont en très bon accord avec les données expérimentales et meilleures que les prédictions obtenues par d'autres modèles comme les modèles de Langmuir ou Langmuir-Freundlich étendus au cas des mélanges [28].

La cohérence de ce modèle sur le plan thermodynamique repose sur trois hypothèses :

- L'adsorbant est considéré comme thermodynamiquement inerte – les variations des propriétés thermodynamiques de l'adsorbant, comme l'énergie interne, durant le processus d'adsorption à température constante sont négligeables en comparaison des variations des propriétés de l'adsorbat.
- L'adsorbant possède une surface qui est la même pour tous les gaz adsorbables.
- La définition de l'adsorption est celle de Gibbs.

Lors de l'adsorption d'un mélange gazeux de plusieurs constituants par un adsorbant solide, l'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la phase gazeuse et l'adsorbat pour un constituant i s'écrit :

$$i_g \leftrightarrows i_{ads} \tag{1.11}$$

L'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques du constituant i dans les deux phases. On a alors :

$$\mu_i^g(T,P) = \mu_i^{ads}(T,\pi) \tag{1.12}$$

Si le mélange en phase gazeuse est un mélange de gaz parfaits, les interactions entre molécules sont toutes considérées nulles et donc identiques. Le mélange en phase gazeuse est alors une solution idéale et le potentiel chimique du constituant i dans cette phase s'écrit :

$$\mu_i^g(T,P) = \mu_i^0(T) + RTln\left(\frac{Py_i}{P^0}\right) \tag{1.13}$$

Dans cette équation, $\mu_i^\circ(T)$ est le potentiel chimique du constituant i pur en phase gazeuse à la pression de référence P° et à la température T.

L'expression du potentiel chimique du constituant i dans la phase adsorbée est la suivante :

$$\mu_i^{ads}(T,\pi) = \mu_i^{ads*}(T,\pi) + RTln(\gamma_i x_i) \tag{1.14}$$

Ici, γ_i est le coefficient d'activité du constituant i dans la phase adsorbée,π est la pression d'étalement du mélange adsorbé et $\mu_i^{ads*}(T,\pi)$ est le potentiel chimique du composé i pur adsorbé à la pression d'étalement π et à la température T.

L'équation 1.12 devient alors :

$$\mu_i^0(T) + RTln\left(\frac{Py_i}{P^0}\right) = \mu_i^{ads*}(T,\pi) + RTln(\gamma_i x_i) \tag{1.15}$$

L'expression $\mu_i^{ads*}(T,\pi)$ est obtenue en considérant l'adsorption du constituant i pur par le même adsorbant et sous la même pression d'étalement que pour le mélange. Le potentiel chimique du constituant i pur dans la phase gazeuse vaut :

$$\mu_i^{g*}(T,P_i^*) = \mu_i^0(T) + RTln\left(\frac{P_i^*(\pi)}{P^0}\right) \tag{1.16}$$

Le terme $P_i^*(\pi)$ est ici la pression d'équilibre du constituant i pur qui génère la même pression d'étalement π que le mélange.

Lors de l'adsorption d'un corps pur, le coefficient d'activité γ_i et la fraction molaire x_i sont égaux à 1. L'expression du potentiel chimique du composé i dans l'adsorbat vaut donc$\mu_i^{ads*}(T,\pi)$. L'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre d'adsorption s'écrit alors :

$$\mu_i^{ads*}(T,\pi) = \mu_i^{g*}(T,P_i^*) = \mu_i^0(T) + RTln\left(\frac{P_i^*(\pi)}{P^0}\right) \tag{1.17}$$

En substituant le terme $\mu_i^{ads*}(T,\pi)$ dans l'équation 1.15 par son expression obtenue dans l'équation 1.17, il vient :

$$\mu_i^0(T) + RTln\left(\frac{Py_i}{P^0}\right) = \mu_i^0(T) + RTln\left(\frac{P_i^*(\pi)}{P^0}\right) + RTln(\gamma_i x_i) \quad (1.18)$$

Cette égalité conduit alors à la relation suivante, à température constante :

$$Py_i = P_i^*(\pi)\gamma_i x_i \quad (1.19)$$

L'équation 1.19 est la relation fondamentale de la théorie de la solution adsorbée réelle (ou RAST pour *Real Adsorbed Solution Theory*) de Myers et Prausnitz.

Lorsque l'adsorbat se comporte de façon idéale, le facteur d'activité γ_i de chaque constituant i du mélange est égal à 1 quelles que soient les valeurs de la température T, de la composition de la phase adsorbée x_i et de la pression d'étalementπ.

$$Py_i = P_i^*(\pi)x_i \quad (1.20)$$

La théorie de la solution adsorbée idéale est basée sur cette équation. Cette relation est analogue à la loi de Raoult pour les équilibres liquide-vapeur.

$$Py_i = P_{S,i}(T)x_i \quad (1.21)$$

Dans cette expression $P_{S,i}(T)$ est la pression de vapeur saturante du gaz i pur en équilibre avec sa phase liquide à la température T.

La détermination de la pression d'étalement du mélange peut se faire de manière numérique ou graphique, à partir de l'intégration des isothermes d'adsorption sous la forme$n^a = f\left(\ln\frac{P}{P^0}\right)_T$, comme décrit dans la figure 1.7 et l'équation 1.5.

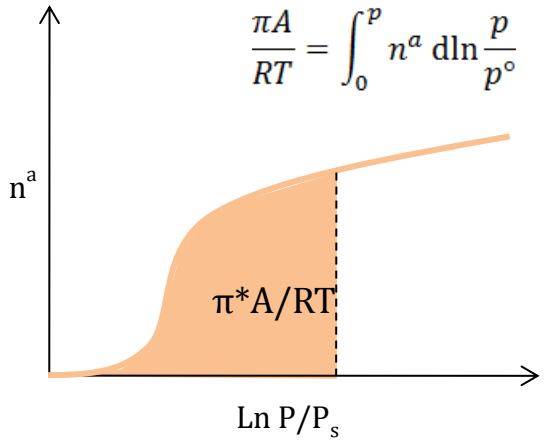


Figure 1.7 – Exemple de détermination de la pression d'étalement π par intégration d'une isotherme d'adsorption mise sous la forme $n^a = f\left(ln\frac{P}{P^0}\right)_T$.

La procédure utilisée pour effectuer une prédiction IAST est la suivante. Pour chaque constituant pur adsorbé, la pression d'étalement est représentée en fonction de la pression (figure 1.8.).

La pression P et la température T pour lesquelles le diagramme de sélectivité va être tracé sont fixées. Les pressions $P_i^*(\pi)$ de chaque constituant i sont déterminées pour toutes les valeurs de pression d'étalement du mélange π(P) variant de $\pi_A^*(P)$ (adsorption du constituant A pur) à $\pi_B^*(P)$ (adsorption du constituant B pur) (figure 1.8).

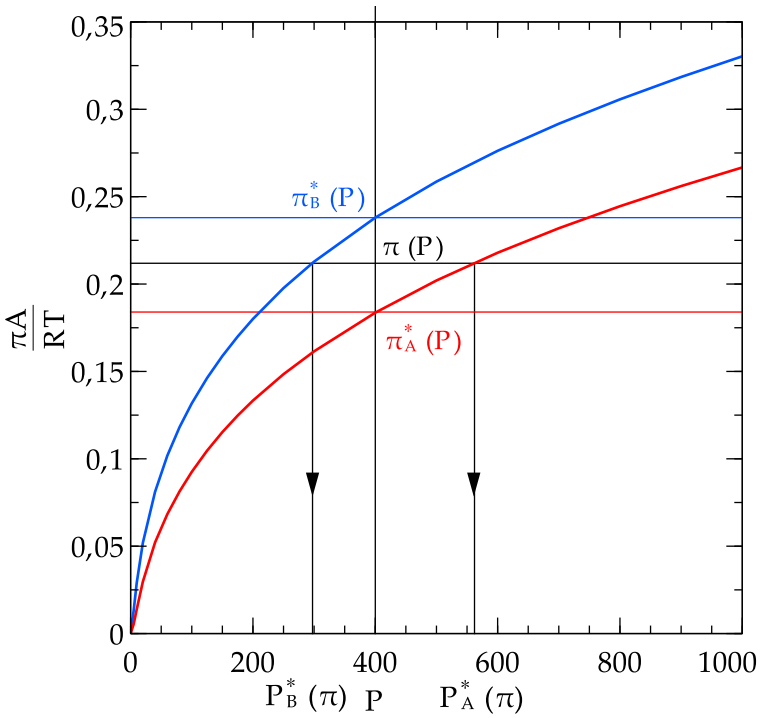


Figure 1.8 – Détermination graphique des pressions $P_A^*(\pi)$ et $P_B^*(\pi)$ pures requises pour générer la même pression d'étalement π fixée que le mélange (ici 400 hPa).

La composition de la phase adsorbée est alors calculée avec les relations suivantes :

$$x_A = \frac{P_B^* - P}{P_B^* - P_A^*} et x_B = 1 - x_A \tag{1.22}$$

La composition de la phase gazeuse à l'équilibre est ensuite calculée avec les expressions suivantes :

$$y_A = \frac{P_A^*(\pi)x_A}{P} et y_B = \frac{P_B^*(\pi)x_B}{P} \tag{1.23}$$

La combinaison des expressions 1.10 et 1.23 donne, pour une pression d'étalement π du mélange fixée :

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A^*(\pi)}{P_B^*(\pi)} \tag{1.24}$$

Si la sélectivité change en fonction de la composition, le processus d'adsorption est alors non idéal.

La quantité totale de mélange adsorbée peut aussi être calculée à l'aide de cette théorie IAST. À température constante et pression d'étalement π constante elle est donnée par la relation 1.25 :

$$\left(\frac{1}{n_{total}^a} = \frac{x_A}{n_A^{a^*}} + \frac{x_B}{n_B^{a^*}}\right)_{T,\pi} \tag{1.25}$$

où $n_A^{a^*}$ est la quantité totale de constituant i pur adsorbé à la même température et sous la même pression d'étalement π que le mélange.

I.3. Les mécanismes d'adsorption sélective

Lorsque l'on considère la séparation par adsorption, la sélectivité du matériau peut provenir de différents phénomènes **thermodynamiques**, **cinétiques** ou **stériques** qui dépendent de nombreux paramètres comme la taille et la géométrie des pores, celles des constituants du mélange, la nature des atomes constituant les parois, le volume de pore accessible, le degré de remplissage ou encore la température. Les trois mécanismes classiques rencontrés sont représentés sur la figure 1.9.

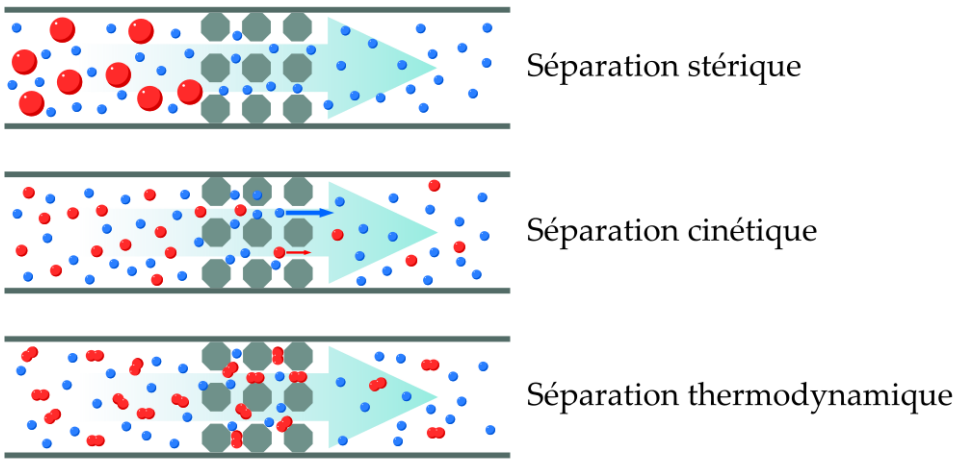


Figure 1.9 – Schémas de principe pour les trois types de séparation effectuée par adsorption sélective [18].

I.3.1. Séparation stérique ou géométrique

L'exclusion stérique se produit quand la taille de l'un des constituants du mélange est plus grande que l'ouverture des pores du matériau adsorbant. Les petites molécules peuvent alors s'adsorber dans les pores tandis que les plus grosses molécules resteront en phase gazeuse. Il s'agit alors d'un véritable mode de séparation par **tamisage moléculaire** et la sélectivité d'adsorption va tendre vers l'infini.

$$\alpha_{A/B} \to \infty$$

Dans ce cas le mécanisme est dit purement **géométrique**. Plusieurs études ont été menées sur la séparation de mélanges gazeux comme par exemple CO_2/CH_4[14][29], N_2/O_2[30] ou encore N_2/CO_2 [31]en travaillant non pas sur la chimie de surface du matériau adsorbant mais plutôt sur la taille et la géométrie des micropores afin qu'ils soient capables de laisser passer un constituant et pas un autre. Cet effet de tamisage moléculaire est caractéristique des matériaux comme les zéolithes. Il est notamment mis à profit dans les réactions de craquage catalytique ou d'isomérisation des alcanes dans lesquelles une sélectivité de forme vis-à-vis des produits et/ou des réactifs est recherchée afin d'obtenir des réactions sélectives [32]. Ce mécanisme ne se rencontre que si la différence de taille entre les molécules à séparer est suffisamment importante.

I.3.2. Séparation cinétique

La séparation cinétique repose sur la différence de diffusivité des constituants à l'intérieur des micropores. Toutes les molécules de la phase gazeuse peuvent passer au travers de l'adsorbant mais certaines d'entre elles peuvent diffuser plus vite que les autres. Dans ce cas, l'expression de la sélectivité prend une valeur différente, les coefficients de diffusion de chaque constituant étant pris en compte.

$$\alpha_{A/B} = \frac{K_A}{K_B}\sqrt{\frac{D_A}{D_B}}$$

Le taux de remplissage des pores peut influencer la sélectivité pour un constituant par rapport à un autre. C'est par exemple le cas dans les nanotubes de carbone où les molécules d'hydrogène et de deutérium adsorbées à l'entrée des pores à 40 K vont, à partir d'un certain remplissage, gêner la diffusion des molécules dans la phase adsorbée [33].

I.3.3. Séparation thermodynamique

Lors de la séparation thermodynamique, la sélectivité résulte d'une différence d'affinité d'adsorption du matériau envers les constituants du mélange. Toutes les molécules peuvent pénétrer à l'intérieur des micropores mais elles sont adsorbées avec une différence d'énergie.

Dans la plupart des cas le caractère spontané du processus d'adsorption dépend essentiellement de l'enthalpie d'adsorption seule. Cependant, le terme entropique ne doit pas être négligé car il peut compenser le terme enthalpique, tout particulièrement quand l'adsorption se déroule dans des milieux confinés tels que les micropores. C'est le cas par exemple lors de l'adsorption du p-xylène et du m-xylène dans les zéolithes BaY où la séparation est principalement gouvernée par des effets entropiques à fort taux de remplissage [18][26].

I.4. Séparation par adsorption sélective des mélanges H_2 + D_2

I.4.1. Adsorption de l'hydrogène et de ses isotopes sur solides microporeux

Dans le cas de l'adsorption de l'hydrogène et de ses isotopes sur des matériaux microporeux, les molécules de la phase gazeuse qui vont entrer dans les pores vont interagir avec les parois selon des forces de Van der Waals faibles. Lors de la formation de la phase adsorbée l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} est estimée entre 1 et 10 $kJ.mol^{-1}$ selon la composition isotopique. Comme l'énergie des liaisons créées est faible, seules les molécules proches de la surface sont liées efficacement à celle-ci de manière sélective. Entre 77 K et la température ambiante, il y a formation d'une seule couche d'adsorbat (ou **monocouche**) et l'adsorption se fait avec une saturation progressive de sites d'adsorption sensiblement équivalents [34]. Le terme monocouche est cependant à considérer avec précaution dans le cas des matériaux microporeux, la surface des pores ne pouvant pas être considérée comme une surface plane sur laquelle les molécules de la phase gazeuse vont venir s'adsorber selon une monocouche bien ordonnée (figure 1.10).Ce mécanisme d'adsorption correspond aux isothermes de **type I** et est souvent décrit par le **modèle de Langmuir** [17]. La sélectivité d'adsorption est dans ce cas d'origine thermodynamique.

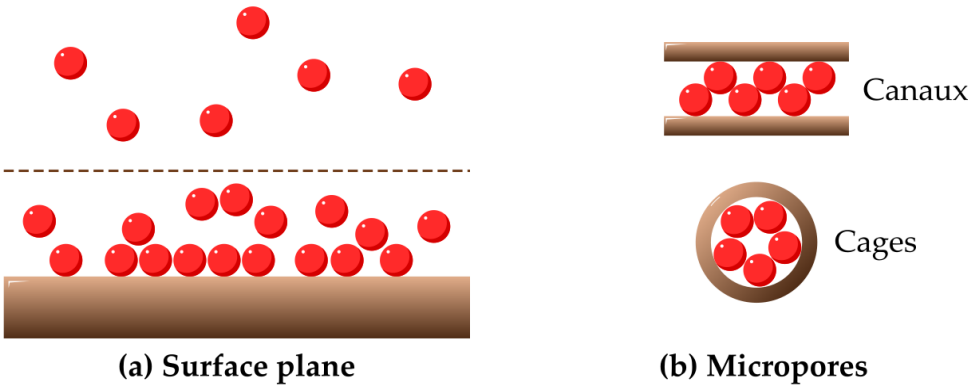


Figure 1.10 – Représentation schématique de l'adsorption de gaz sur une surface plane (a) et à l'intérieur des micropores (b) [18].

I.4.2. Tamisage quantique

Les isotopes ont des propriétés physico-chimiques similaires (température d'ébullition, pression de vapeur saturante, densité, diamètre cinétique…). Par conséquent, ils ne

peuvent pas être séparés par simple tamisage moléculaire comme c'est le cas pour des mélanges constitués de molécules de tailles et de formes différentes. Seul un processus de séparation thermodynamique basé sur des différences d'interactions adsorbat-adsorbant peut convenir. Dans le cas des isotopes de l'hydrogène, la différence de masse moléculaire entre les isotopes induit une différence non négligeable sur leurs propriétés physico-chimiques (tableau 1.1), notamment leurs propriétés d'adsorption.

Plusieurs études expérimentales sur l'adsorption des isotopes purs de l'hydrogène ont montré que les matériaux adsorbant présentent une affinité d'adsorption du deutérium qui est toujours légèrement supérieure à celle de l'hydrogène [8]. À faible remplissage, l'interaction des molécules de deutérium avec la surface de l'adsorbant est plus forte que celle de l'hydrogène et à fort taux de remplissage, les répulsions entre molécules de D_2 sont plus faibles que celles entre molécules de H_2. Le volume moléculaire du deutérium adsorbé est plus petit que celui de l'hydrogène adsorbé. Par conséquent, la capacité d'adsorption totale est plus grande avec le deutérium qu'avec l'hydrogène[35][36] (figure 1.11).

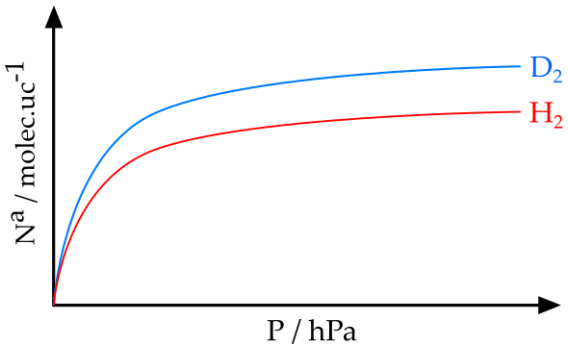


Figure 1.11 – Comparaison d'isothermes d'adsorption de corps purs. En rouge – H_2, en bleu – D_2[37][38].

Si cette différence de capacités d'adsorption des matériaux poreux entre H_2 et D_2 purs est connue depuis longtemps [39], ce n'est que récemment que des interprétations théoriques détaillées de ce phénomène ont été proposées [40][41][42].

Il a été montré que lorsque des molécules de très faible masse sont adsorbées à très basse température ($T < 100$ K), des **effets quantiques** apparaissent. Ces effets quantiques se traduisent au niveau des interactions entre les molécules adsorbées (interactions adsorbat-adsorbat) et au niveau des interactions entre les molécules adsorbées et les parois des pores (interactions adsorbat-adsorbant). Ces effets sont universels mais ils sont négligeables quand la taille des pores est suffisamment grande devant celle des molécules à adsorber. Ce n'est que lorsque la taille des pores est petite devant celle des molécules adsorbées (systèmes microporeux) et quand la température est très basse (température cryogénique) que les effets quantiques deviennent non négligeables.

Lorsque le diamètre du pore d devient suffisamment petit par rapport au diamètre cinétique σ des molécules, le mouvement transversal du centre de masse de la molécule à l'intérieur des pores s'effectue non pas sur la distance d mais sur la distance d-σ. Cette

distance d-σ devient alors comparable à la longueur d'onde de De Broglie de la molécule occupant le micropore, décrite par l'équation 1.26 :

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_b T}} \tag{1.26}$$

Cette longueur d'onde est dépendante de la masse et de la température. Le tableau 1.3 résume des valeurs calculées de longueurs d'onde de De Broglie pour l'hydrogène et le deutérium pour une gamme de température allant de 20 à 100 K (figure 1.11).

Tableau 1.3 – Valeurs de longueurs d'onde λth de De Broglie pour H_2 et D_2 en fonction de la température [33][43][44].

	20 K	30 K	40 K	77 K	100 K
λ_{th} (H_2)	0,27 nm	0,218 nm	0,188 nm	0,140 nm	0,118 nm
λ_{th} (D_2)	-	0,160 nm	0,138 nm	0,099 nm	0,092 nm

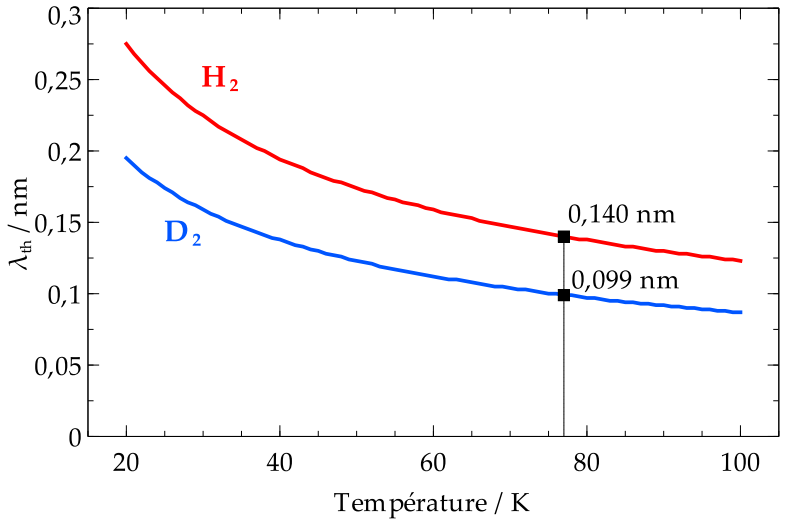


Figure 1.11 – Longueurs d'onde de De Broglie pour l'hydrogène (en rouge) et le deutérium (en bleu) en fonction de la température et valeurs λ_{th} calculées à 77 K pour H_2 et D_2.

Dans ces conditions, l'énergie potentielle de la molécule dans la direction transversale par rapport à la paroi devient **quantifiée**. Les niveaux d'énergie accessibles dépendent de la masse de la molécule et du diamètre du pore. Il s'en suit que lors de la coadsorption de deux isotopes, la concentration dans les pores de l'espèce la plus lourde est plus élevée que celle de l'espèce la plus légère [45].

Cet effet, appelé « tamisage quantique » (*quantum sieving* en anglais), va influencer à la fois la diffusion et les concentrations à l'équilibre des molécules adsorbées dans le pore. Ainsi, la sélectivité d'adsorption sera en faveur de la molécule la plus lourde.

Dans le cas de l'adsorption d'un mélange binaire H_2 + D_2 dans un matériau à micropores cylindriques à température cryogénique, la sélectivité d'adsorption à remplissage nul, c'est-à-dire extrapolée vers la pression zéro (*zero-pressure selectivity* (ZPS) en anglais) est exprimée dans l'équation 1.27 [41]:

$$\alpha_{D_2/H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} \exp\left(\frac{E_{H_2} - E_{D_2}}{k_B T}\right) \quad (1.27)$$

Dans cette équation, m_i est la masse moléculaire du constituant i, E_i est l'énergie à l'état fondamental de la fonction d'onde transverse du constituant i et T est la température absolue.

Deux modèles simplifiés ont été proposés pour exprimer les énergies à l'état fondamental des fonctions d'ondes transversales des isotopes de l'hydrogène. Le modèle de Beenakker [40] et celui de Wang [41].

i. Modèle de Beenakker

Dans ce modèle, Beenakker et al.[40] assimilent les molécules adsorbées dans des pores considérés cylindriques comme des particules piégées dans un puits de potentiel bidimensionnel, de largeur d et de profondeur énergétique $-\varepsilon$ (figure 1.12). Le potentiel d'interaction dans la direction radiale vaut alors :

$$V(r) = -\varepsilon \text{ pour } r < \left(\frac{1}{2}d - \frac{1}{2}\sigma\right) \quad (1.28)$$

$$V(r) = \infty \text{pour } r \geq \left(\frac{1}{2}d - \frac{1}{2}\sigma\right) \quad (1.29)$$

Dans ce cas, la résolution de l'équation de Schrödinger donne pour l'énergie d'un niveau énergétique j :

$$E_j = \frac{2\gamma_j^2 \hbar^2}{(d-\sigma)^2 m} \quad (1.30)$$

Avec γ_j le terme de l'équation de Bessel, d le diamètre des pores et σ le diamètre cinétique des molécules de masse m. L'expression de l'énergie à l'état fondamental de la fonction d'onde transverse devient alors :

$$E_0 = \frac{2\gamma_0^2 \hbar^2}{(d-\sigma)^2 m} \quad (1.31)$$

L'énergie du niveau fondamental E_0 est fonction de l'inverse de la masse moléculaire de l'isotope. Compte tenu que la différence de masse entre chaque isotope de l'hydrogène est grande, ce modèle simplifié de tamisage quantique montre que le niveau énergétique $E_0(D_2)$ occupé par les molécules de deutérium à l'état fondamental est plus bas que celui occupé par les molécules d'hydrogène. L'interaction de l'adsorbant est alors plus forte avec le deutérium qu'elle ne l'est avec l'hydrogène (figure 1.12).

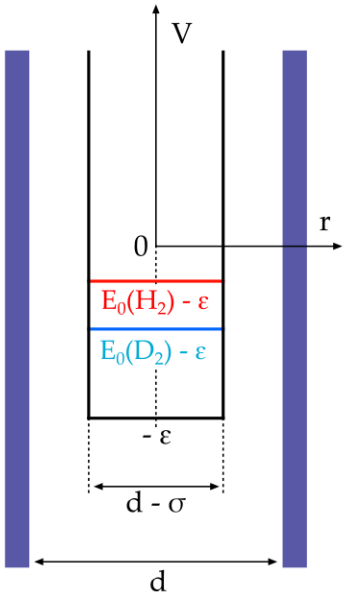


Figure 1.12 – Schéma de principe représentant les niveaux d'énergie fondamentaux occupés par des molécules assimilées à des particules piégées dans un puits de potentiel monodimensionnel. L'énergie à l'état fondamental étant fonction de l'inverse de la masse des molécules, les parois interagissent plus fortement avec les molécules lourdes.

La combinaison des équations 1.27 et 1.31 donne pour la sélectivité d'adsorption du deutérium par rapport à l'hydrogène :

$$\alpha_{D_2/H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} \exp\left(\frac{2\gamma^2\hbar^2\left(m_{D_2} - m_{H_2}\right)}{(d-\sigma)^2 k_B T m_{H_2} m_{D_2}}\right) \tag{1.32}$$

Il apparait alors que la sélectivité d'adsorption peut être exacerbée lorsque la taille des pores (et donc le paramètre $(d - \sigma)^2$) devient faible. Il est également intéressant de noter que la température influence la sélectivité d'adsorption : les basses températures favoriseront l'adsorption des isotopes lourds de l'hydrogène.

ii. Modèle de Wang

Ce second modèle, développé par Wang pour les nanotubes de carbone[41], repose sur un potentiel harmonique bidimensionnel tel que :

$$V(r) = \frac{kr^2}{2} \tag{1.33}$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie à l'état fondamental de la fonction d'onde transverse devient :

$$E_0 = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{1.34}$$

Dans cette équation, m est la masse de la molécule et k est la constante de force qui traduit l'interaction entre la molécule et la paroi du pore (figure 1.13).

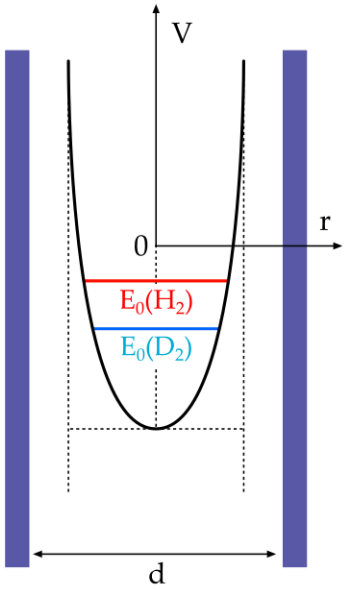


Figure 1.13 – Schéma de principe représentant les niveaux d'énergie fondamentaux occupés par des molécules assimilées à des particules interagissant avec les parois d'un pore cylindrique selon un potentiel harmonique bidimensionnel.

La combinaison des équations 1.27 et 1.34 donne alors :

$$\alpha_{D_2/H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} \exp\left[-\frac{\hbar\sqrt{k}}{k_B T}\left(\frac{1}{\sqrt{m_{D_2}}} - \frac{1}{\sqrt{m_{H_2}}}\right)\right] \tag{1.35}$$

L'équation 1.35 suggère qu'en plus de la température, des interactions fortes entre les molécules de la phase adsorbée et les parois de l'adsorbant (donc des valeurs de k élevées) seront en faveur de l'adsorption du deutérium par rapport à l'hydrogène.

Ces deux modèles simplifiés montrent de façon qualitative que pour des conditions opératoires où les effets quantiques deviennent non négligeables (c'est-à-dire dans le cas de molécules de faible masse adsorbées dans des micropores à basse température), trois paramètres vont venir influencer la sélectivité d'adsorption :

- La taille des micropores ;
- L'affinité d'adsorption (force des interactions adsorbat-adsorbant) ;
- La température.

Peu de matériaux poreux permettent de faire varier ces paramètres, notamment les deux premiers. Les zéolithes, avec leur structure parfaitement ordonnée leur conférant une microporosité très régulière et contrôlable et avec leur composition chimique variable permettant d'ajuster leurs propriétés chimiques de surface, sont des matériaux particulièrement bien adaptés pour mettre en œuvre ce phénomène de tamisage quantique.

PARTIE B – LES ADSORBANTS EMPLOYES POUR LA SEPARATION DE MELANGES H_2 + D_2

Tous les solides sont des adsorbants mais seuls les matériaux ayant une surface spécifique suffisamment grande ont un intérêt pratique. Parmi les matériaux existants et employés dans l'industrie trois grandes familles ont été étudiées pour la séparation H_2-D_2. Par ordre chronologique on dénombre les **matériaux à base de carbone** qui regroupent les charbons actifs, les tamis moléculaires carbonés et les nanotubes de carbone, les **zéolithes** qui sont des aluminosilicates cristallins possédants une structure microporeuse bien déterminée et les **MOFs** (*Metal-Organic Frameworks*), une nouvelle classe de matériaux hybrides organique-inorganique offrant de grandes capacités aussi bien en termes de surface spécifique que de structures et de taille de pores. Parmi cette dernière classe de matériaux, on notera aussi l'existence des **ZIFs** (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) qui sont des matériaux attractifs pour la séparation de gaz.

I.5. Les matériaux à base de carbone

Les adsorbants les plus utilisés à l'échelle industrielle sont les charbons actifs, obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.) par pyrolyse et activation chimique ou physique. Les charbons actifs sont des structures amorphes et leurs pores possèdent une large distribution de taille s'étendant du domaine microporeux ($ø_{pores}$ < 2 nm) au domaine macroporeux ($ø_{pores}$ > 50 nm). Généralement, les charbons actifs employés pour l'adsorption et la séparation en phase gazeuse ont des tailles de pores **inférieures à 3 nm** [17].

Les **tamis moléculaires carbonés** (en anglais *Carbon Molecular Sieves* ou CMS) sont préparés comme les charbons actifs, mais la taille des pores est réduite par dépôts physiques de carbone en phase vapeur : par ce procédé, des micropores d'une taille de quelques dixièmes de nanomètres sont obtenus. Les CMS sont utilisés par exemple pour la production de N_2 à partir de l'air atmosphérique (générateurs d'azote) ou la séparation de H_2-CH_4 ou N_2-CO_2 à travers des membranes [46].

L'étude de la séparation de mélanges H_2 + D_2 a également été menée sur des nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNT, pour *Single-Walled Carbon NanoTubes*) dont la structure peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même.

I.5.1. Matériaux carbonés étudiés pour la séparation H_2/D_2

Le tableau 1.4 présente une liste non-exhaustive de matériaux à base de carbone qui ont été étudiés pour la séparation de H_2 et D_2.

Tableau 1.4 – Matériaux à base de carbone étudiés pour la séparation H_2/D_2 tirés de la bibliographie.

Auteurs	Méthode de détermination de la sélectivité d'adsorption	Matériau	Taille de pores estimée	Sélectivité d'adsorption $\alpha(D_2/H_2)$
Xiao et al. [47]	Rapport des capacités d'adsorption des corps purs	Charbons actifs	< 3,0 nm	1,15 à 77 K
Basmadjian [8]	Adsorption de mélanges gazeux binaires H_2+D_2 de 263 hPa à 1000 hPa	Charbons actifs	< 3,0 nm	1,17 (90 K) 1,28 (75 K)
Zhao et al.[35]	Rapport des capacités d'adsorption des corps purs	Charbons actifs	< 3,0 nm	1,076 (77 K)
		Takeda 3A CMS	0,3 nm 0,546 nm	1,064 (77 K)
		PCS (Polymeric Carbon Solid)	0,566 nm	1,08 (77 K)
Chu et al.[48]	Facteur de séparation à 0,4 MPa Rapport des capacités d'adsorption à 70 hPa et 77 K	CMK-3	3,5 nm	1,15 à 77 K
		SBA-15	5,1 nm	1,28 à 77 K
Krkljus et al. [36]	Analyse des quantités adsorbées par TDS (Thermal Desorption Spectroscopy)	Takeda 3A CMS	0,3 nm 0,546 nm	3,7 à 150 K 8,8 à 100 K 1,082 à 1,33 hPa
Kagita et al. [33]	Rapport des isothermes d'adsorption pour les corps purs	Nanotubes de carbone (SWCNT)	2,0 nm	1,12 à 40 K
Challa et al. [49]	Simulations PI-GCMC	Nanotubes de carbone (SWCNT)	2,0 nm	3,9 à 13 hPa à 20 K

I.5.2. Vieillissement des matériaux carbonés sous atmosphère tritium

Sous forme graphitique, le carbone va avoir tendance à piéger l'hydrogène et ses isotopes dans les défauts de sa structure [50]. Ce phénomène de **rétention**, qui se produit même à température ambiante [51],a de nombreuses conséquences sur le vieillissement

du matériau, mais aussi sur la sécurité et la sûreté si le mélange isotopique inclut du tritium radioactif. L'adsorption des gaz est possible dans tous les matériaux carbonés, l'hydrogène pouvant diffuser le long des feuillets graphitiques (la distance entre chaque feuillet graphitique est de l'ordre de 0,335 nm [52]). Cependant une orientation non-idéale du matériau ou la modification de la microstructure par chauffage ou irradiation par les neutrons peuvent réduire la diffusivité des gaz voire piéger les molécules au sein du matériau [53].

Contrairement à d'autres matériaux adsorbants comme les zéolithes et les MOFs pour lesquels la désorption est totale, à long terme on assistera à une accumulation du tritium et la formation de **carbones tritiés** [54]. La mobilisation du tritium sous cette forme le rend plus difficilement valorisable.

Les phénomènes de rétention observés pour l'hydrogène, le deutérium mais surtout le tritium rendent cette famille d'adsorbants incompatibles pour des applications de longue durée et la séparation de mélanges pouvant être faiblement tritiés. Il faut également noter que la sélectivité des matériaux envers le deutérium dépasse rarement 1,15 à température cryogénique, l'affinité d'adsorption étant sensiblement la même quelle que soit la taille des pores.

Toutefois, les études menées sur les matériaux à base de carbone ont permis l'observation expérimentale du phénomène de **tamisage quantique cinétique** et ce pour des matériaux offrant des tailles de pores situées entre 0,3 et 0,4 nm [33] : les effets quantiques retardent la désorption de l'hydrogène lors de la montée en température. La diffusivité de H_2 diminue dans le matériau et la désorption de D_2 est complète avant celle de H_2. Il s'agit d'un phénomène de **séparation cinétique inverse** [36].

La taille de pore critique pour laquelle les effets quantiques semblent les plus prononcés semble se trouver dans ce domaine de taille inférieure à 0,4 nm.

I.6. Les zéolithes

I.6.1. Structure

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés constitués de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- reliés entre eux par un atome d'oxygène. Le défaut de charge engendré par AlO_4^- est compensé par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux, comme le sodium, le potassium ou le calcium. D'une manière générale les zéolithes sont représentées par la formule suivante :

$$M^n{}_{x/n}\left[(AlO_2)_x(SiO_2)_y\right]\cdot zH_2O$$

Dans cette formule x et y sont des entiers avec y/x supérieur ou égal à 1 (règle de Lowenstein). Ce rapport Si/Al peut varier de 1 dans les zéolithes de type A jusqu'à 4 ou 5

pour les zéolithes Y [55] et les mordénites [56] voire 10-11 ou plus encore dans les zéolithes RHO et FAU désaluminées [14][57]. La silicalite-1 de structure MFI est même purement silicique.

Les tétraèdres TO_4 (SiO_4 et AlO_4^-), constituant la structure primaire des zéolithes, sont assemblés en structures polyédriques secondaires (SBU pour *Secondary Building Units*) telles que des cubes, des prismes hexagonaux, des octaèdres et des octaèdres tronqués (figure 1.14). La structure finale de la zéolithe correspond à l'assemblage de ces unités secondaires en un réseau cristallin régulier et tridimensionnel. L'assemblage des unités secondaires résulte en des structures très aérées constituées d'un réseau régulier de canaux et de cages reliés entre eux par des ouvertures de diamètre inférieur à 1 nm.



Figure 1.14 – Exemples d'unités secondaires (SBU) dont l'assemblage va servir à construire les zéolithes de type LTA, FAU et SOD[58].

Les possibilités d'arrangement sont nombreuses et il est dénombré à ce jour plus de deux-cents structures différentes [59], synthétiques pour la plupart (seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature). Toutes n'ont pas trouvé d'applications pratiques même encore aujourd'hui [60]. Au cours de l'année 2015 six nouvelles structures zéolithiques ont été référencées dans l'*Atlas of Zeolite Framework Types*[58]. La figure 1.15 montre quelques exemples de zéolithes synthétiques de topologies différentes.

Les premières zéolithes synthétiques (LTA, FAU de type X (rapport Si/Al <1,5) et Y (rapport Si/Al > 1,5) [61]) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines, à savoir l'**adsorption**, la **catalyse** et l'**échange d'ions**.
Dans le cadre du cycle d'exploitation du tritium, les zéolithes servent déjà pour la rétention de l'eau tritiée T_2O en raison de leur caractère hydrophile[62]. Leur capacité à adsorber l'hydrogène et ses isotopes à températures cryogéniques permet également des les utiliser dans des procédés de séparation de gaz[63].

I.6.2. Paramètres influençant la taille des pores dans les zéolithes

Dans les zéolithes, la taille des pores et des ouvertures est dépendante de plusieurs paramètres principaux, dont la **structure** (taille et géométrie des fenêtres, canaux, etc.) de la zéolithe, le **taux d'hydratation** ainsi que la **nature** et la **position** des cations compensateurs de charge.

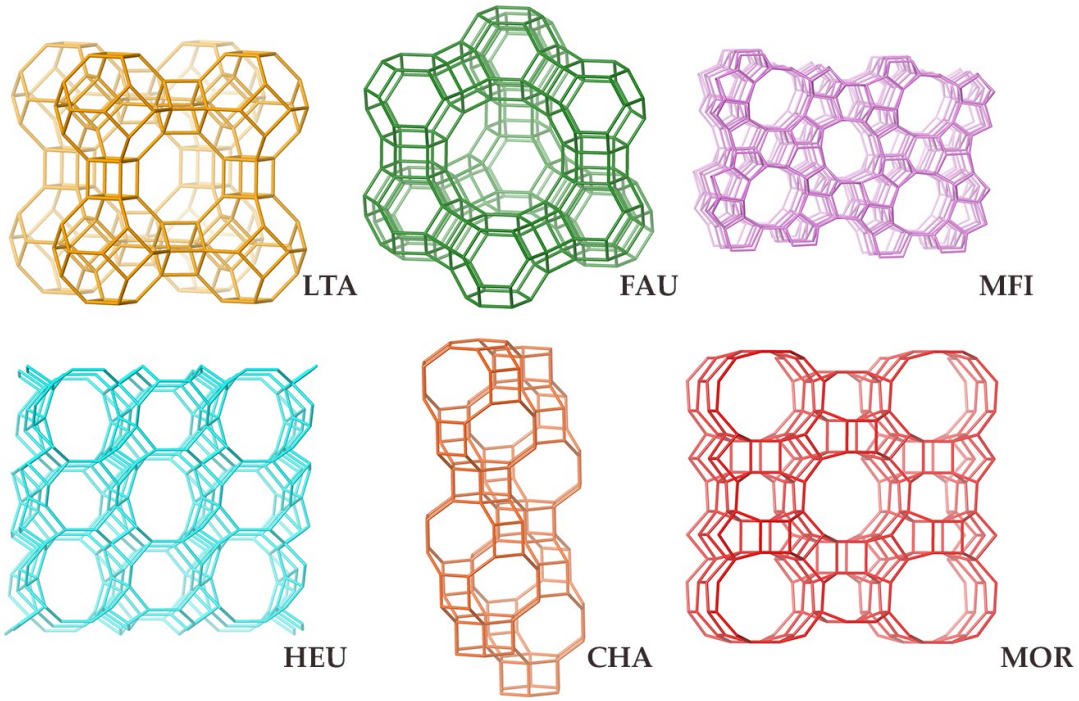


Figure 1.15 – Exemples de structures de zéolithes [58].

i. Influence de la structure de la zéolithe

La taille des ouvertures peut varier selon l'arrangement des unités secondaires et le nombre d'atomes T (Al et Si) constituant la fenêtre d'accès au micropore. Par exemple, les fenêtres dans les zéolithes A comportent huit atomes T et ont un diamètre libre allant de 0,30 à 0,45 nm [59]. Les ouvertures peuvent comporter jusqu'à douze atomes T comme dans les zéolithes X et Y. Elles peuvent également ne pas être parfaitement cylindriques selon le type d'unités secondaire utilisé et leur assemblage, comme par exemple dans la clinoptilolite (zéolithe de la famille des heulandites HEU) qui possède des réseaux de canaux de section ellipsoïdale de dimension 0,40 x 0,55 nm ou encore la mordénite (MOR) dont les ouvertures ont des dimensions d'environ 0,67 x 0,70 nm [60].

ii. Influence de la nature et de la position des cations dans la zéolithe

Les cations compensateurs de charge occupent des sites cristallographiques dans la structure qui sont référencés différemment selon la topologie de la zéolithe. Ces sites sont représentés sur la figure 1.16 pour les zéolithes LTA et FAU. Selon la nature et la charge des cations ainsi que le rapport Si/Al [64], les cations vont occuper préférentiellement certains sites par rapport aux autres. Ils peuvent alors obstruer partiellement ou totalement l'accès aux cages et aux canaux et ainsi limiter la diffusivité des molécules adsorbées en réduisant le diamètre d'ouverture des pores [65]. Dans les zéolithes FAU, les cations localisés sur les sites II et III sont situés sur les fenêtres des pores et sont accessibles aux molécules de la phase adsorbée, contrairement aux cations occupant les sites I localisés à l'intérieur des cages sodalites. Dans la zéolithe NaX, les

cations accessibles occupant les sites II et III sont environ au nombre de 32 et 18par maille, respectivement. Dans les zéolithes LTA, les cations localisés sur les sites I sont situés sur les fenêtres des pores et les cations localisés sur les sites II sont directement situés dans les fenêtres. Ainsi dans la zéolithe NaA (appellation commerciale 4A), huit cations Na^+ occupent les sites I, trois cations Na^+ sont situés dans les fenêtres (sites II) et sont responsables du diamètre d'ouverture. Un cation Na^+ occupe le site III (pour une pseudo maille soit 1/8ème de maille).

iii. Influence du degré d'hydratation

Le degré d'hydratation de la zéolithe joue également un rôle important dans la position des cations, les molécules d'eau étant capables de modifier la coordinance des cations liés aux atomes d'oxygène des tétraèdres TO_4 et de les déplacer [47][60]. Ainsi dans les zéolithes FAU et LTA l'eau solvate et déplace les cations présents devant les fenêtres d'accès aux cages sodalites, les rendant ainsi accessibles.

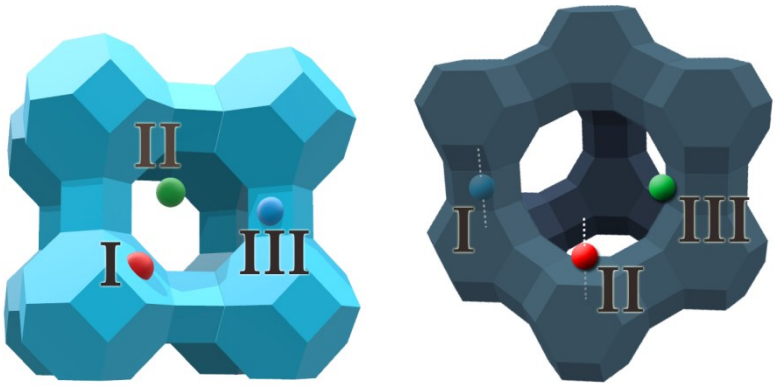


Figure 1.16 – Localisation des sites cationiques dans les zéolithes LTA (à gauche) et FAU (à droite) [60][66].

I.6.3. Echange ionique

L'échange ionique est un traitement post-synthèse. Il est généralement réalisé par échange de cations en solutions aqueuses avec les cations présents dans la structure de la zéolithe. Il est très fréquemment rencontré dans les zéolithes, principalement pour des applications de purification, comme le retraitement des eaux usées, l'adoucissement de l'eau par échange des ions Na^+ de la zéolithe LTA présente dans les lessives par des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans l'eau [15] ou encore la déshydratation du gaz naturel [67]. Mais l'échange ionique peut aussi être appliqué pour tenter de contrôler le diamètre d'ouverture des pores dans le cadre de la séparation de mélanges de gaz [29].

Toutes les zéolithes peuvent être utilisées pour l'échange ionique [68] avec des cations alcalins comme le potassium K^+[63], le lithium Li^+[69], des cations alcalino-terreux comme le calcium Ca^{2+} et le magnésium Mg^{2+}[15], des cations métalliques comme le manganèse Mn^{2+}[70], le nickel Ni^{2+}, le cobalt Co^{2+}, le cadmium Cd^{2+} et le zinc Zn^{2+}[71][72]ou encore des terres rares dans la zéolithe Y [73].

Dans la bibliographie, l'échange ionique sur les zéolithes LTA est bien documenté. Cependant, la taille des pores, les sites cristallographiques occupés par les cations échangés et les sites de substitution préférentiels n'ont pas toujours été identifiés avec précision et certitude. De plus, l'obtention de zéolithes **totalement échangées** est un processus qui peut nécessiter de longues durées de réactions et plusieurs cycles d'échanges [69]. Par ailleurs l'échange n'est pas possible avec tous les ions [60][72].

I.6.4. Les zéolithes étudiées pour la séparation H_2/D_2

Le tableau 1.5 présente quelques données extraites de la bibliographie concernant l'étude de la séparation de l'hydrogène et du deutérium par adsorption sur les zéolithes : les molécules isotopes possédant des propriétés physico-chimiques très voisines, la plupart des travaux de recherche se sont axés sur l'obtention d'une taille de pore critique qui permettrait de séparer ces deux isotopes par tamisage moléculaire.

Deux zéolithes actuellement étudiées pour la séparation H_2/D_2 sont les zéolithes 5A (NaCaA) et 13X (NaX) qui ont respectivement une taille d'ouverture de pores de 0,5 nm et 0,74 nm. La zéolithe 13X possède actuellement la **meilleure capacité d'adsorption** pour l'hydrogène et ses isotopes [47], ce qui est principalement dû au volume important de ses cages (0,25 à 0,36 $cm^3.g^{-1}$[60]). Cependant le rapport des capacités d'adsorption des corps purs dépasse rarement 1,15 à 77 K et 1 bar [48]. Il est démontré pour le cas de l'hydrogène qu'à fort volume de remplissage la phase adsorbée se comporte comme un fluide liquide remplissant le volume microporeux [37].

L'hydrogène et ses isotopes ne peuvent pas pénétrer dans les cages sodalites, leur diamètre d'ouverture de 0,22 nm ne le permettant pas [74].

Tableau 1.5 – Structures zéolithiques étudiées pour la séparation H_2/D_2 tirées de la bibliographie.

Auteurs	Méthode de détermination de la sélectivité d'adsorption	Matériau	Taille de pores estimée	Sélectivité d'adsorption $\alpha(D_2/H_2)$
Barrer [75]	-	Zéolithe L CAN	0,15 nm	Pas d'adsorption
Breck [60] *Prokof'ev et Gordina* [76]	-	SOD	0,22 nm	Pas d'adsorption
Kotoh (2009) [63]	Facteur de séparation – Mesure de la température à partir de laquelle l'adsorption devient possible	KA (3A) LTA	0,30 nm	3,71 (130 K)
Physick et al. [77]	Tentative de séparation dans une CHA échangée au	Cs-Chabazite CHA	0,38 nm	Non renseignée

	Césium à 293 K et 0,17 MPa			
Kotoh (2002) [9] *Kotoh (2005)* [78] *Kotoh (2010)* [79]	Adsorption de mélanges gazeux binaires H_2+D_2	4A LTA	0,42 nm	3,4 (77 K) 2,8 (87,3 K)
		5A LTA	0,49 nm	3,24 (77 K, 10 hPa) 2,3 (87,3 K)
		NaX (13X) FAU	1,12 nm	2,8 (77 K, 10 hPa)
Basmadjian [8] *(1969)*	Adsorption de mélanges gazeux binaires H_2+D_2 de 263 hPa à 1000 hPa	4A LTA	0,42 nm	2,06 ± 0,12 (90 K) 2,54 ± 0,07 (75 K)
		5A LTA	0,49 nm	1,77 ± 0,12 (90 K) 2,00 ± 0,07 (75 K)
		NaX (13X) FAU	1,12 nm	2,16 ± 0,10 (75 K)
Pantatosaki [74]	Dynamique moléculaire et correction sur les potentiels de Lennard-Jones.	NaX (13X) FAU	Cages 1,12 nm Diamètre d'ouverture 0,73 nm	1,44 (77 K)
Chu et al. [48]	Facteur de séparation à 0,4 MPa Comparaison des capacités d'adsorption à 70 hPa et 77 K	5A LTA	0,49 nm	1,63 (dynamique) 1,17 (équilibre)
		Y FAU	1,12 nm	1,52 (dynamique) 1,23 (équilibre)
		CaX (10X) FAU	0,80 nm	1,33 (dynamique) 1,24 (équilibre)
Kumar et al [80][81]	Monte Carlo Dynamique moléculaire	Zéolithe Rho RHO	0,54 nm	21,70 (65 K, dynamique moléculaire) 3,9 (30 K, équilibre)
Kawamura (2008, 2014)[82][83][82]	Séparation cinétique par CPG à 77 K et 195 K	NaY FAU	1,12 nm	Séparation qui devient possible en dessous de 144 K.
	Comparaison des capacités d'adsorption des corps purs	Ag-Mordenite MOR	0,67 nm	3,0 (77 K, 0,01 hPa)
Xiao [47]	Comparaison des capacités d'adsorption des corps purs	NaX (13X) FAU	1,12 nm	1,07 (77 K)
		CaNaA (5A) LTA	0,49 nm	1,09 (77 K)
Xiong et Hirscher [84]	TDS + Variation du temps de mise en	CaNaA (5A) LTA	0,49 nm	8,83 (30 K, 50 hPa, 60 min)

	contact de la zéolithe avec la phase de gaz			2,70 (30 K, 10 hPa, 10 min)
Kowalcyk et al. [85]	Modélisation PI-GCMC (Path Integral Grand Canonical Monte Carlo)	NaX (13X) FAU	1,12 nm	1,46 ± 0,2 (100 K)
Levin et al. [86]	Coadsorption de mélanges gazeux binaires H_2 + D_2 à haute pression	NaX (13X) FAU	1,12 nm	1,6 (100 K, 0,1-70 MPa)

La séparation isotopique a par exemple été étudiée pour une zéolite 4A dont les ions sodium ont été **totalement échangés** avec les ions potassium en solution aqueuse. Dans la zéolithe A, la substitution des ions Na^+ par des ions K^+ entraine une diminution du diamètre d'ouverture des pores jusqu'à environ 0,3 nm (zéolithe KA ou 3A) pour une zéolithe totalement échangée [29][56] : les ions potassium occupent le centre des fenêtres alors que les ions sodium sont plus rapprochés des bords des ouvertures. À 77 K, H_2 et D_2 ne peuvent pas pénétrer dans les supercages à cause de leur diamètre cinétique (σ_{H2-D2} = 0,29 nm) qui est du même ordre de grandeur que le diamètre de la fenêtre octogonale d'accès aux cages α[87]. Cependant, la taille et la géométrie des fenêtres ainsi que la diffusion des molécules adsorbées sont dépendantes de la température et il a été observé, pour un gradient de température (77-190 K) appliqué à un lit de zéolithes 3A, un passage successif de D_2, HD puis H_2 avec un facteur de sélectivité en taille $\alpha_{D2/H2}$ allant jusqu'à 3,71 à 130 K [63], mais avec une capacité d'adsorption fortement diminuée.

L'utilisation de **zéolithes partiellement échangées** a été étudiée et la séparation repose sur les différences de diffusivité mettant en jeu des mécanismes **cinétiques**. La zéolithe 4A (NaA) contenant un mélange de cations Na^+ et K^+ suite à un échange partiel possède une taille de pore pouvant être contrôlée **entre 3,0 et 4,0 Å**. La séparation cinétique de mélanges de gaz comme CO_2/N_2 a été mise en évidence pour un pourcentage atomique de potassium à 26%, l'adsorption de N_2 dans les pores devenant négligeable par rapport à celle de CO_2[31]. L'étude de la séparation cinétique de H_2/D_2 par des zéolithes LTA contenant un mélange Na-K n'a pas encore été menée.
De nombreuses structures zéolithiques n'ont pas été étudiées pour la séparation de H_2 et D_2 notamment les zéolithes comme la **chabazite** ou la **clinoptilolite** qui possèdent une taille de pore comprise entre 0,30 et 0,40 nm [88]. Comme pour les zéolithes LTA, cette taille de pore pourrait être contrôlée par échange ionique afin d'étudier la séparation cinétique des isotopes de l'hydrogène.

I.7. Metal-organic frameworks (MOFs)

I.7.1. Structure

Les MOFs (pour *Metal-Organic Frameworks*) représentent une nouvelle classe de matériaux supramoléculaires hybrides organique-inorganique. Ils sont composés de centres inorganiques reliés entre eux par des ligands organiques plus ou moins

complexes et leur assemblage forme un réseau ouvert de pores et de canaux conférant au matériau une très grande surface spécifique. La modification des ligands organiques ou des cations métalliques des centres inorganiques permet d'ajuster la taille des pores et l'énergie des sites d'adsorption [89]. La figure 1.17 représente schématiquement la formation de la porosité lors de l'assemblage des centres inorganiques avec les ligands organiques.

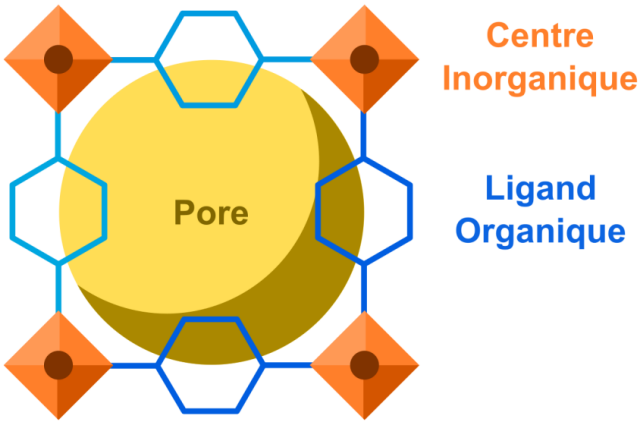


Figure 1.17 – Représentation schématique de l'agencement d'un MOF (Metal-Organic Framework).

Les MOFs ont été beaucoup étudiés depuis les années 2000 en tant que candidats sérieux pour l'adsorption et le stockage du dioxyde de carbone [90] ou de l'hydrogène pour les applications automobiles et les piles à combustible [91], principalement grâce à leur grande surface spécifique et la grande adaptabilité de leur structure. L'hydrogène est capable de s'adsorber sous forme moléculaire à la surface externe et interne des MOFs, en plus d'occuper en théorie tout le volume poreux accessible. À 77 K et pour une pression de 10 bar des capacités d'adsorption allant jusqu'à 2,47 % en masse ont été obtenues pour le MOF-505 [92] et cette capacité a été portée jusqu'à 4,5% en masse sur le MOF-5 (figure 1.18) [93].Par comparaison avec des matériaux zéolithiques, la capacité d'adsorption de l'hydrogène pour une pression de 15 bar et à température cryogénique a été estimée à environ 1,5% en masse pour la zéolithe 4A et 1,8 % en masse pour la zéolithe 13X [94].

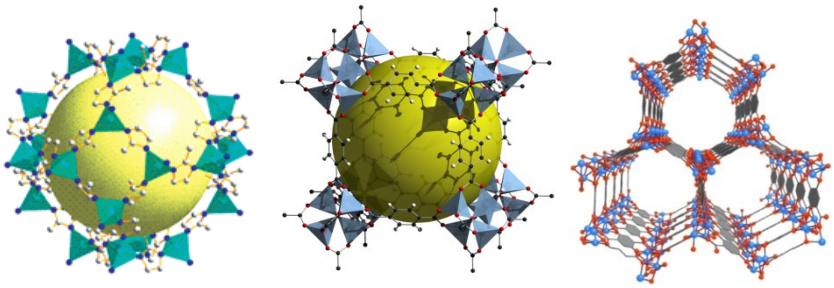


Figure 1.18 – Exemples de structures métal-organiques (MOFs) fréquemment rencontrées. De gauche à droite, ZIF-8, IRMOF-1 (ou MOF-5) et M-MOF-74.

Il est important de noter que les structures métal-organiques peuvent être **flexibles**, la rotation des ligands organiques étant susceptible d'obturer l'accès à la microporosité

pour les molécules de la phase gazeuse. Certains MOFs comme MOF-5 subissent une contraction de leur maille lors de la montée en température (expansion thermique négative de l'anglais *negative thermal expansion*) due aux vibrations des liaisons des groupes carboxylates situés sur les ligands organiques [95]. La présence d'un solvant comme l'eau peu également modifier la structure des MOFs, comme par exemple dans MIL-53 où l'addition d'eau entraîne une déformation réversible de la structure. Ce phénomène, appelé respiration (*breathing effect*), entraîne l'oscillation du matériau entre un mode de pore large (LP pour *large pores*) et un mode de pores étroits (NP pour *narrow pores*) et il constitue une propriété potentiellement intéressante pour un processus de séparation par tamisage moléculaire [96].

I.7.2. MOFs étudiés pour la séparation H_2/D_2

Le tableau 1.6 établit une liste non exhaustive de différentes structures métal-organiques (MOFs) ou de structures organiques covalentes (COFs) étudiées pour la séparation H_2/D_2. Le tamisage quantique cinétique a été observé de manière expérimentale et la taille de pore optimale a été estimée entre 0,30 et 0,34 nm [7], ce qui est en accord avec des résultats obtenus par simulations numériques de dynamique moléculaire définissant une taille de pore critique pour le tamisage quantique (de l'anglais *Quantum Effective Pore Size* ou QEPS) de 0,33 nm dans les MOFs [97].

Tableau 1.6 – Metal-Organic Frameworks étudiés pour la séparation H_2/D_2 tirés de la bibliographie.

Auteurs	Méthode de détermination de la sélectivité d'adsorption	Matériau	Taille de pores estimée	Sélectivité d'adsorption $\alpha(D_2/H_2)$
Teufel et al. [98]	Rapport des capacités d'adsorption des corps purs	MFU-4	0,25 nm	4,1 (50 K, 7 hPa)
Savchenko et al. [99]	Analyse des quantités désorbées par TDS (Thermal Desorption Spectrometry)	MFU-4	0,25 nm	6,9 (40 K, 10 hPa)
		MFU-4l	0,91 nm	1,7 (20-75 K, 10 hPa)
	+DFT	MFU-4l	0,91 nm	1,7 (50 K, 10 hPa)
Liu et al. [97]	DFT	CPL-1	0,30 nm	20,2 (77 K, 10 hPa) 43 (40 K, 10 hPa)
Oh et al.[100]	Détermination de la sélectivité proche de la pression zéro (ZPS pour Zero	ZIF-7	0,30 nm	Pas d'adsorption
		ZIF-8	0,34 nm	11,0 (19,5 K)
		COF-1	0,90 nm	7,0 (19,5 K)
		COF-105	0,90 nm	-
		COF-108	1,12 nm	-
		COF-102	1,20 nm	1,0 (19,5 K)

	Pressure Selectivity)			
Garberoglio [101]	Détermination de la ZPS par modélisation PI-MC (Path Integral Monte Carlo)	ZIF-68	0,48 nm	5,9 ± 0,2 (20 K)
		ZIF-71	0,50 nm	5,1 ± 0,2 (20 K)
		CuBOTf	0,57 nm	7,3 ± 0,2 (20 K)
		MOF-5	0,65 nm	5,5 ± 0,2 (20 K)
		Zn-TBIP	Non renseignée	12,2 ± 0,2 (20 K)
		IRMOF-14	1,00 nm	5,1 ± 0,2 (20 K)
		COF-6	1,13 nm	5,4 ± 0,2 (20 K)
		COF-112	Non renseignée	3,3 ± 0,2 (20 K)
Krkljus et al. [36]	Analyse des quantités désorbées par TDS	HKUST-1 (CuBTC)	0,50 nm	1,25 (77 K)
Fitzgerald et al. [102]	IAST à partir des isothermes de corps purs	HKUST-1	0,50 nm	1,25 (77 K, 1 hPa)
		MOF-5	0,65 nm	1,2 (77 K, 1 hPa)
		Ni-MOF-74	1,00 nm	5,0 (77 K) 1,5 (150 K)
		Co-MOF-74	1,00 nm	3,25 (77 K)
Noguchi et al. [87]	IAST à partir des isothermes de corps purs	CuBOTf	0,57 nm	2,6 (40 K, 0,1 hPa) 5,8 (40 K, 10 hPa) 1,2 (77 K)
	Modélisation GCMC (Grand Canonical Monte Carlo)	CuBOTf	0,57 nm	1,9 (40 K, 0,1 hPa) 3,0 (40 K, 10 hPa) 1,3 (77 K)
Kim et al. [103]	Analyse des quantités désorbées par TDS	MIL-53	Transition par effet de respiration en pression et température	13,6 (40 K, 10 hPa, 120 min d'exposition)

Les structures métal-organiques offrent différents sites d'adsorption qui ne sont pas tous équivalents en énergie comme les sites métalliques ouverts ou le centre des anneaux benzéniques dans les ligands organiques. L'énergie de liaison mise en jeu sur certains de ces sites peut induire une quantité de molécules adsorbées négligeable à des températures supérieures à 50 K [104].

L'organisation des molécules de la phase adsorbée n'est pas la même selon le degré de remplissage [105]. Au cours du remplissage, les molécules d'hydrogène et de deutérium vont progressivement occuper des sites d'adsorption distincts et tout particulièrement les sites métalliques ouverts qui semblent induire une fréquence des modes de translation exacerbée pour D_2. La nature du cation métallique permet d'augmenter la sélectivité du matériau envers le deutérium jusqu'à 5,0 à température de l'azote liquide

[102]. À plus fort taux de remplissage, les molécules iront ensuite occuper les différents sites disponibles, des plus énergétiques au moins énergétiques[106].

I.7.3. Vieillissement des MOFs

La stabilité dans le temps et en température des ligands organiques et des unités inorganiques doit être pris en compte pour le vieillissement des structures métal-organiques. L'échange isotopique D-H et notamment T-H est un mécanisme connu et décrit pour les molécules organiques, tout particulièrement pour les fonctions alcool –OH et acide carboxylique –COOH possédant des hydrogènes labiles et facilement échangeables [107] ou encore pour les hydrocarbures contenus dans l'huile des pompes à vide [108]lorsqu'ils sont en présence de tritium moléculaire dissous. La désintégration radioactive du tritium peut également entraîner la formation de radicaux et la fragmentation des chaînes carbonées par **radiolyse**, ce qui peut, à terme, dénaturer la structure métal-organique. Si de tels phénomènes n'ont pas à être considérés pour la séparation H_2-D_2, des études de vieillissement approfondies devront néanmoins être menées avant l'inclusion du tritium dans le procédé de séparation par adsorption sur les structures métal-organiques.

I.8. Conclusion sur l'étude bibliographique

La séparation des isotopes de l'hydrogène par adsorption sélective à des températures cryogéniques a été étudiée sur trois familles de matériaux poreux : les charbons actifs, les zéolithes et les MOFs. Quel que soit le matériau adsorbant, il a été montré que le processus d'adsorption est sélectif en faveur des isotopes les plus lourds. Cependant, pour les divers matériaux étudiés, les sélectivités restent faibles et les mécanismes de séparation ne sont pas bien identifiés. Il s'avère donc nécessaire d'étudier de manière approfondie les mécanismes de coadsorption des isotopes de l'hydrogène mis en jeu dans les matériaux poreux afin de développer des matériaux adsorbants plus performants.

Les zéolithes ont été retenues pour l'étude de la séparation des isotopes de l'hydrogène car ce sont des matériaux inorganiques avec lesquels peu de phénomènes d'échange isotopique ou de rétention d'isotopes peuvent se produire. De plus, leur bonne stabilité thermique et hydrothermale font qu'à ce jour les zéolithes semblent être le type de matériau poreux le plus adapté au développement d'un procédé de séparation des isotopes de l'hydrogène basé sur la chromatographie frontale en phase gazeuse sur adsorbant en lit fixe.

Parmi les études publiées sur les zéolithes, peu de mesures de coadsorption ont été effectuées et de nombreuses données expérimentales sont manquantes, notamment à des températures inférieures à 77 K. La plupart des zéolithes étudiées sont des zéolithes commerciales (13X, 5A, 4A), et peu de travaux ont porté sur l'étude du rôle de la structure de la zéolithe, de la nature du cation compensateur de charge. Par ailleurs, la cinétique d'adsorption qui joue un rôle important dans la séparation n'a pas encore été

abordée. Les données de la bibliographie semblent montrer que l'équilibre de coadsorption peut être prédit à partir de ceux des corps purs à l'aide de la théorie IAST. Il convient néanmoins de vérifier cela dans de plus larges domaines de température et de compositions. De plus, l'effet de la température sur la sélectivité d'adsorption n'a pas été étudié de manière très détaillée. En outre, il pourrait être intéressant de vérifier si les modèles de tamisage quantiques développés pour des systèmes poreux simples permettent de prédire l'évolution de la sélectivité avec la température.

En vue de répondre à ces questions fondamentales, il est proposé dans ce travail d'étudier l'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs ou en mélanges sur une série de zéolithes sélectionnées en faisant varier divers paramètres : taille et géométrie des pores, rapport Si/Al, nature du cation compensateur de charge. Les conditions opératoires utilisées doivent permettre d'explorer de larges domaines de remplissage des zéolithes, de températures et de compositions afin d'évaluer leur influence sur la sélectivité d'adsorption.

L'obtention de ces nouvelles données expérimentales à l'équilibre thermodynamique permettra une meilleure compréhension des mécanismes de coadsorption régissant la sélectivité des matériaux poreux. Ces connaissances acquises seront indispensables pour le développement d'un nouveau procédé de séparation par adsorption sélective au centre CEA de Valduc.

II

CHAPITRE II

MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1. Préparation et caractérisation des adsorbants

Quatre structures de zéolithes ont été étudiées au laboratoire pour la compréhension des mécanismes de séparation mis en jeu lors de l'adsorption de mélanges gazeux binaires $H_2 + D_2$. Ces structures sont représentées sur la figure 2.1.

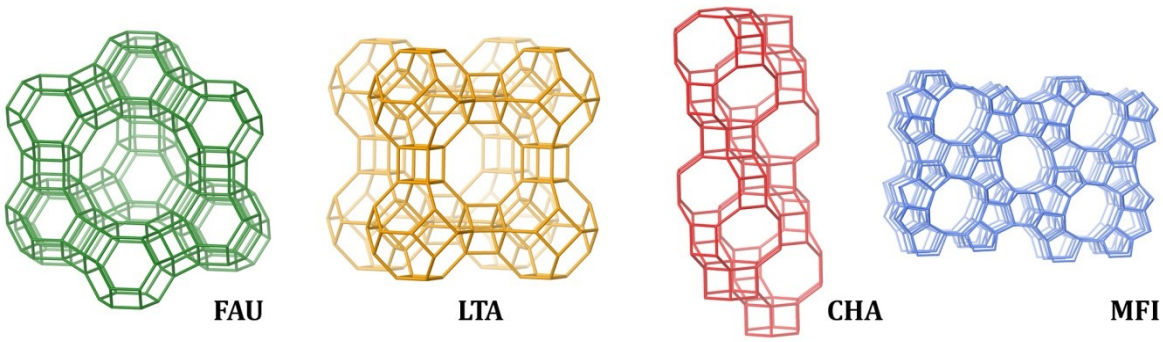


Figure 2.1 – Structures zéolithiques étudiées au laboratoire pour la séparation de mélanges gazeux binaires $H_2 + D_2$.Images copyright © 2017 Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC).

II.1.1. Structure FAU

Les propriétés des zéolithes NaX, NaY et DAY étudiées sont reportées dans le tableau 2.1. Ces zéolithes ont été utilisées sous forme de poudre et sans mise en forme ou traitement préalable.

Les zéolithes FAU échangées ont été préparées au laboratoire à partir de la zéolithe mère NaX par échange cationique en utilisant 5 g de zéolithe dans 50 mL d'une solution aqueuse de concentration 1 $mol.L^{-1}$ de nitrate du cation à échanger. La solubilité du

nitrate de baryum $Ba(NO_3)_2$ n'étant pas suffisante pour pouvoir préparer une solution avec une telle concentration, la préparation de la zéolithe BaX a été effectuée en utilisant 2 g de zéolithe dans 50 mL d'une solution de nitrate de baryum de concentration 0,3 $mol.L^{-1}$.

Tableau 2.1 – Principales caractéristiques des zéolithes FAU étudiées.

	NaX	**NaY**	**DAY**
Code	FAU	FAU	FAU
Cavité / nm	1,12	1,12	1,12
Diamètre d'ouverture / nm	0,73	0,73	0,73
V_p / $cm^3.g^{-1}$	0,335	0,339	0,355
Formule chimique théorique à l'état anhydre	$Na_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384})$	$Na_{54}(Al_{54}Si_{138}O_{384})$	$Na_2(Al_2Si_{190}O_{384})$
Rapport Si/Al	1,23	2,56	95
Taux d'activation / $\%_{masse\ hydratée}$	32	25	2,5
Fournisseur	*Linde-Union-Carbide*	*Alfa Aesar*	*Degussa Wessalith*

Pour tous les cations, l'échange cationique a été réalisé à 343 K (70°C) sous agitation magnétique pendant 8 à 15 h. Au total, cinq échanges ont été successivement effectués pour toutes les zéolithes échangées, à l'exception de MgX et MnX pour lesquelles dix échanges cationiques ont été nécessaires afin d'obtenir un taux d'échange significatif. Entre chaque échange cationique, les phases solides ont été isolées par simple décantation puis lavées à l'eau distillée. À l'issue du dernier échange, les zéolithes ont été filtrées, lavées abondamment à l'eau déionisée puis séchées à température ambiante.

La caractérisation de la porosité par adsorption-désorption d'azote a été réalisée à l'aide d'un sorptomètre ASAP 2020 de la société *Micrometrics*. Les échantillons (environ 200 mg) ont été activés sous vide dynamique secondaire ($P < 10^{-5}$ hPa) à 673 K (400 °C) durant la nuit précédant les mesures. Cette procédure d'activation est la même qui a été appliquée aux échantillons avant la détermination des isothermes d'adsorption de mélanges gazeux binaires $H_2 + D_2$ à 77 K. Les isothermes d'adsorption sont représentées en annexe.

La composition chimique des solides a été déterminée par analyse dispersive en énergie (EDS pour *Energy Dispersion Spectroscopy*) à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 7600F. Les échantillons ont été compressés et une partie des pastilles obtenues ont été déposées sur le scotch carbone recouvrant le porte-échantillons. L'analyse de la poudre compressée permet de s'affranchir du signal EDS du sodium présent dans le scotch carbone. Afin d'obtenir une composition représentative des échantillons, une grande surface a été sélectionnée (500 x 500 µm) et différentes zones (jusqu'à dix) ont été analysées à l'intérieur de cette surface.

Le tableau 2.2 regroupe les principaux paramètres physico-chimiques obtenus pour les zéolithes FAU échangées à partir des différentes techniques de caractérisation.

Tableau 2.2 – Composition chimique, surface spécifique et volume microporeux déterminés par adsorption d'azote des zéolithes FAU préparées par échange cationique.

Échantillon	Composition	Masse Molaire Moléculaire	Adsorption N_2		*Taux d'échange*
		M / g.mol^{-1}	S / m^2.g^{-1}	V_p / cm^3.g^{-1}	
NaX	$Na_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384})$	13418	690	0,31	-
LiX	$Li_{76}Na_{10}(Al_{86}Si_{106}O_{384})$	12199	727	0,33	*88,4 %*
KX	$K_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384})$	14804	558	0,26	*100 %*
MgX	$Mg_{33}Na_{20}(Al_{86}Si_{106}O_{384})$	12703	716	0,33	*76,7 %*
CaX	$Ca_{43}(Al_{86}Si_{106}O_{384})$	13164	764	0,35	*100 %*
BaX	$Ba_{43}(Al_{86}Si_{106}O_{384})$	17346	522	0,24	*100 %*
MnX	$Mn_{39}Na_8(Al_{86}Si_{106}O_{384})$	13768	668	0,31	*90,7 %*
NaY	$Na_{54}(Al_{54}Si_{138}O_{384})$	12718	740	0,34	
DAY	$Na_2(Al_2Si_{190}O_{384})$	11580	716	0,31	

Les diffractogrammes de rayons X des solides ont été obtenus dans la gamme 2-thêta (3° - 50°) avec un diffractomètre Bruker D8-A25 Discover équipé d'un détecteur LynxEye XE utilisant la raie Cu K_α. Les diffractogrammes sont représentés en annexe (page 143, figure A). Il apparait que la zéolithe NaX mère utilisée (13X commerciale purement sodique) est composée d'environ 90% de structure FAU et 10% de structure LTA. Bien que cette zéolithe ne soit pas complètement pure, elle sera dénommée NaX par soucis de clarté.

II.1.2. Structure LTA

Le tableau 2.3 regroupe les principaux paramètres physico-chimiques des zéolithes commerciales 4A et 5A (qui seront respectivement dénommées NaA et CaNaA) utilisées sous forme de poudre pure sans liant. Il est à noter que la zéolithe NaA n'adsorbe pas l'azote à 77 K [109].

Tableau 2.3 – Principales caractéristiques des zéolithes de structure LTA étudiées.

	NaA (4A)	CaNaA (5A)
Code	LTA	LTA
Cavité / nm	1,10	1,10
Diamètre d'ouverture / nm	0,42	0,49
V_p / cm^3.g^{-1}	0,32	0,32
Formule chimique théorique à l'état anhydre	$Na_{96}(Al_{96}Si_{96}O_{384})$	$Ca_{32}Na_{32}(Al_{96}Si_{96}O_{384})$
Rapport Si/Al	1,00	1,00
Taux d'activation / %$_{\text{masse hydratée}}$	28	28
Fournisseur	*Linde-Union-Carbide*	*Linde-Union-Carbide*

Comme pour les zéolithes FAU, les zéolithes LTA échangées ont été préparées au laboratoire à partir de NaA par échange cationique en utilisant 5 g de zéolithe dans 50 mL d'une solution aqueuse de concentration 1 mol.L^{-1} de nitrate du cation à échanger. Leur composition chimique a été déterminée par analyse dispersive en énergie (EDS pour *Energy Dispersion Spectroscopy*) à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 7600F.La zéolithe CaA a été fournie parJ. Patarin du laboratoire IS2M (Mulhouse, France).Le tableau 2.4 reporte les compositions obtenues par technique d'analyse chimique pour les zéolithes LTA échangées.

Tableau 2.4 – Composition chimique des zéolithes LTA échangées.

Échantillon	Composition	Masse Molaire Moléculaire
		M / g.mol^{-1}
NaA	$Na_{96}(Al_{96}Si_{96}O_{384})$	13637
CaA	$Ca_{48}(Al_{96}Si_{96}O_{384})$	13344
PbA	$Pb_{48}(Al_{96}Si_{96}O_{384})$	21360
SrA	$Sr_{48}(Al_{96}Si_{96}O_{384})$	15629

II.1.3. Autres structures

Les zéolithes purement siliciques étudiées, la chabazite (structure CHA) et la silicalite-1 (structure MFI) ont été fournies par J. Patarin du laboratoire IS2M (Mulhouse, France). Le tableau 2.5 regroupe les principaux paramètres physico-chimiques de ces deux zéolithes.

Tableau 2.5 – Composition chimique, surface spécifique et volume microporeux déterminés par adsorption d'azote des zéolithes d'autres structures étudiées.

Échantillon	Composition	Masse Molaire Moléculaire	Adsorption N_2	
		M / g.mol^{-1}	S / m^2.g^{-1}	V_p / cm^3.g^{-1}
CHA-Si	$(SiO_2)_{36}$	2160	565	0,26
MFI-Si	$(SiO_2)_{192}$	11520	390	0,18

II.2. Gaz adsorbables

L'hydrogène et le deutérium utilisés pour la coadsorption proviennent tous deux de la société Air Liquide qui garantit leur pureté supérieure à 99,999 % pour l'hydrogène et 99,9 % pour le deutérium (tableau 2.6).

L'hydrogène utilisé provient du réseau du laboratoire (bouteilles stockées à l'extérieur par mesure de sécurité). Un piège à zéolithe, constitué de zéolithe 4A très hydrophile, a été mis en place sur les arrivées de gaz afin de capturer les éventuelles molécules d'eau présentes.

Tableau 2.6 – Spécifications des fluides adsorbables utilisés.

Gaz	Pureté globale	Impuretés	Mode d'approvisionnement
Hydrogène H_2	>99,999 %	H_2O < 3 ppm mole O_2< 2 ppm mole C_nH_m< 0,5 ppm mole	Bouteille
Deutérium D_2	>99,9 %	D_2O ~ 10 ppm mole O_2 ~ 10 ppm mole N_2 ~ 25 ppm mole	Bouteille

Source : catalogue gaz spéciaux Air Liquide janvier 2016

II.3. Technique d'adsorption

II.3.1. Introduction

Les techniques expérimentales les plus courantes pour étudier les processus d'adsorption de gaz sont :

- La **manométrie d'adsorption**, qui consiste à envoyer des doses de gaz à température et pression connues sur un échantillon préalablement dégazé et maintenu à température constante. Pour chaque dose, un bilan de matière est effectué sur la phase gazeuse avant et après adsorption. Les différences de pression mesurées dans le réacteur entre l'état initial et l'état final (l'équilibre d'adsorption, qui est considéré atteint lorsque la pression ne varie plus) permettent, à l'aide d'une équation d'état adaptée, d'accéder à la quantité de gaz adsorbée. Chaque dose correspond à un point de l'isotherme d'adsorption. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour l'étude de l'adsorption à basse température (T < 200 K).
- La **thermogravimétrie d'adsorption**, qui repose sur la mesure directe de la masse de l'échantillon placé dans des conditions de pression et de température fixées au cours du temps. Cette technique, très précise, est plus adaptée pour l'étude de l'adsorption de gaz facilement condensables comme par exemple l'eau, les alcools ou les hydrocarbures aromatiques et ne nécessite qu'une très faible quantité d'adsorbant (quelques mg). Cependant cette technique n'est pas adaptée pour l'étude de l'adsorption de l'hydrogène en raison de sa faible masse moléculaire et elle ne convient pas non plus pour les températures cryogéniques.
- La chromatographie frontale qui permet de mesurer les **courbes de perçage** (ou courbes de percée, en anglais *breakthrough curves*). Cette technique consiste à faire traverser une colonne d'adsorbant par un gaz vecteur chargé en gaz adsorbable et à mesurer sa concentration en sortie de colonne à l'aide d'un détecteur (FID, TCD, SM). Le profil de concentration mesuré au cours du temps permet de remonter à la quantité adsorbée. Cette technique a l'avantage d'être très rapide (notamment lorsqu'il s'agit d'étudier l'adsorption de mélanges de gaz) et se rapproche des procédés d'adsorption utilisés à l'échelle industrielle. Toutefois elle est beaucoup moins précise que les deux autres et le travail sous flux de gaz vecteur peut perturber l'équilibre d'adsorption. Par ailleurs, elle nécessite que l'échantillon soit mis en forme.

Pour étudier l'adsorption des isotopes de l'hydrogène, la manométrie est la technique qui a été retenue car c'est celle qui est la plus adaptée pour étudier l'adsorption de gaz permanents à température cryogénique ($T < 100$ K) et à basse pression (10^{-4} hPa $< P < 10^{3}$ hPa).

S'il existe désormais plusieurs appareillages du commerce capables de déterminer automatiquement les isothermes d'adsorption de corps purs (dans notre cas, les isothermes d'adsorption des corps purs sont réalisées sur un sorptomètre ASAP 2020 de la société *Micromeritics*), en revanche aucun appareil n'est commercialisé à ce jour pour étudier l'adsorption de mélanges gazeux. Il a donc été nécessaire de concevoir et mettre au point au laboratoire un appareil de manométrie spécifique adapté à l'étude de l'adsorption des isotopes de l'hydrogène.

II.3.2. Appareillage de coadsorption

i. Principe

Lors de l'étude de l'adsorption de mélanges binaires, pour que l'équilibre thermodynamique soit totalement défini, il faut connaître les paramètres suivants :

- La température d'adsorption T
- La pression d'équilibre P
- La quantité totale de matière adsorbée à l'équilibre N^a
- La fraction molaire du constituant i dans la phase gazeuse à l'équilibre y_i
- La fraction molaire du constituant i dans la phase adsorbée à l'équilibre x_i

Dans le cadre de cette étude, les techniques expérimentales retenues pour déterminer ces grandeurs sont la manométrie et la spectrométrie de masse : des quantités de gaz sont adsorbées de manière successive par la zéolithe à température fixée. La mesure de la pression de la phase gazeuse contenue dans un réacteur de volume calibré, avant et après chaque adsorption, conduit à la quantité de matière adsorbée à l'équilibre. En parallèle, l'analyse du mélange gazeux par spectrométrie de masse permet de connaître l'évolution de la composition du mélange avant et à l'équilibre d'adsorption.
Le couplage de ces deux techniques permet de remonter aux quantités adsorbées partielles et donc à la composition de la phase adsorbée : la composition de l'adsorbat n'est pas mesurée directement mais est déterminée à partir d'un bilan de matière effectué sur la phase gazeuse avant et après chaque équilibre d'adsorption.

Une fois que les compositions des phases gazeuse et adsorbée sont connues, la sélectivité à l'équilibre d'adsorption peut être calculée.

ii. Description de l'appareillage

L'appareillage spécifique qui a été conçu et réalisé au laboratoire pour étudier l'adsorption de mélanges gazeux comprend deux parties :

- La partie **manométrique**, constitué de différents compartiments :
  - Une cellule d'adsorption en pyrex de volume V_C qui va contenir l'échantillon à étudier. C'est dans ce volume qu'est réalisée l'adsorption des mélanges gazeux. Cette cellule peut être chauffée à 673 K (400°C) afin de réaliser l'activation *in-situ* de l'adsorbant puis refroidie dans un bain d'azote liquide ou dans la tête froide d'un cryostat à hélium.
  - Un volume de rampe V_R sur lequel sont connectées les deux arrivées de gaz H_2 et D_2. Cette rampe est constituée de divers éléments en acier inoxydable reliés par des brides à couteaux pour joints métalliques et des vannes à joints métalliques (technologie ultravide). C'est à l'aide de ce volume que les mélanges initiaux sont préparés. Des capteurs capacitifs de pression P_1, P_2 et P_3 mesurent la pression de la phase gazeuse dans une gamme 10^{-4} -10^{3} hPa.
  - Une ligne de vide reliée à la totalité de l'appareil de coadsorption. Ce circuit est composé d'une rampe à vide, d'une pompe à spirales sèches (*Varian*) capable de réaliser un vide primaire (10^{-1} hPa) et d'une pompe turbomoléculaire (*Pfeiffer Vacuum*) pour le vide secondaire ($P < 10^{-4}$ hPa).
- La partie **spectrométrique**, qui comprend :
  - Un circuit de prélèvement « by-pass » muni d'une boucle d'échantillonnage de volume V_E reliée au volume de rampe V_R qui va permettre de prélever par détente un échantillon de la phase gazeuse dans la boucle préalablement mise sous vide puis de l'injecter sous un flux d'argon à débit contrôlé dans le spectromètre de masse.
  - Un spectromètre de masse quadripolaire (Omnistar QQCH de la société *Pfeiffer Vacuum*).
  - Un ordinateur équipé d'un logiciel dédié à l'enregistrement et le traitement du signal délivré par le spectromètre de masse.

L'appareillage de coadsorption est placé dans une pièce dont la température est contrôlée par un système de climatisation ($T = 294 \pm 2$ K). Une sonde Pt-100 placée au contact des parois de l'appareillage permet une mesure précise de la température du volume V_R. Une autre sonde de température (diode silicium DT-470-SD de la société *Lakeshore*) collée sur la cellule d'adsorption permet de mesurer la température de l'échantillon à 0,1 K près. La figure 2.2 représente une photographie et le schéma de principe du montage expérimental.

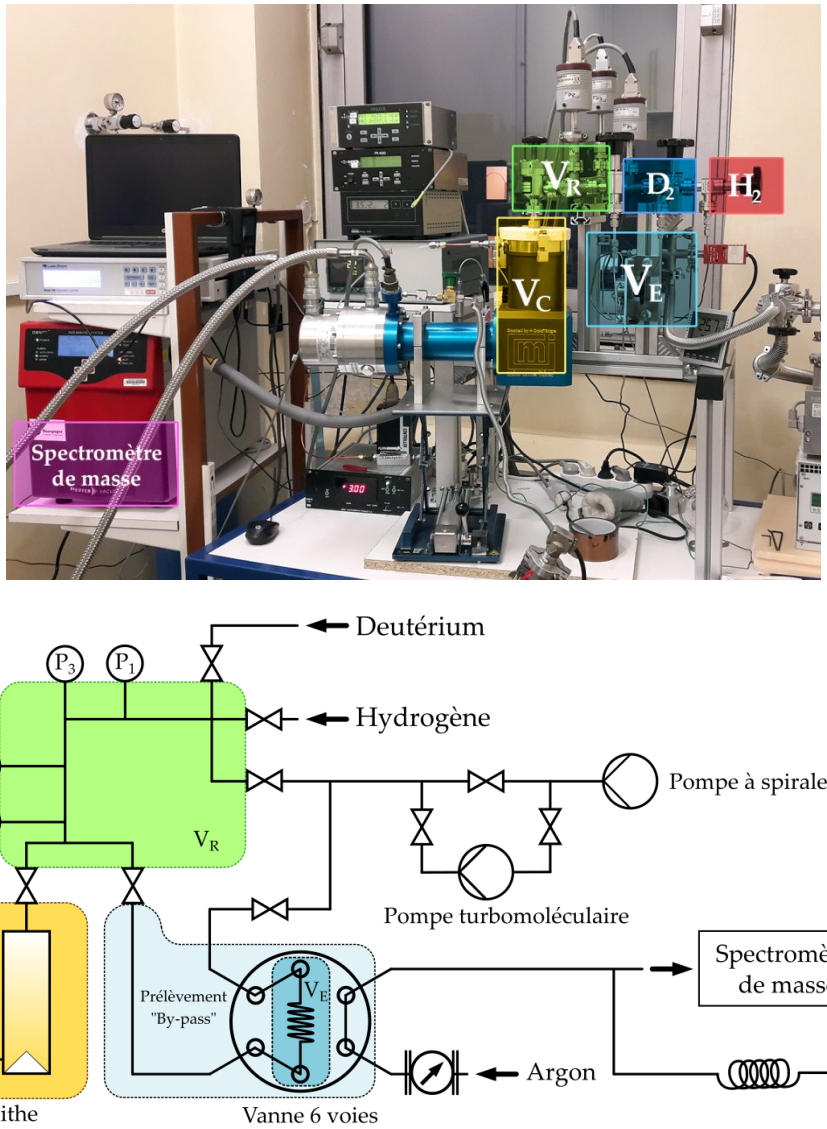


Figure 2.2– Appareillage de coadsorption. En haut, photographie du montage expérimental. En bas, schéma de principe.

- Capteurs de pression à membrane Baratron MKS
  - **P_1** (gamme 0,0001 – 1 hPa, précision 0,0001 hPa)
  - **P_2** (gamme 0,001 – 10 hPa, précision 0,001 hPa)
  - **P_3**(gamme 0,1 – 1000 hPa, précision 0,1 hPa)
- Thermomètre de précision série P750 avec sonde de mesure Pt-100 — **T_R**(précision 0,03 K)
- Diode silicium DT-470-SD *Lakeshore* — **T_C**(precision 0,1 K)
- Volume de rampe — **V_R**
- Cellule d'adsorption — **V_C**
- Boucle d'échantillonnage — **V_E**
- Débitmètre EL-FLOW® Select Series Bronkhorst pour le flux d'Argon (débit 30 mL.min^{-1})
- Analyseur quadripolaire Omnistar QQCH *Pfeiffer Vacuum*

iii. Protocoles de mesure et calculs des quantités adsorbées

- **Adsorption des corps purs**

Une fois l'échantillon activé, la cellule d'adsorption de volume V_C est plongée dans l'azote liquide ou dans la tête froide du cryostat à hélium puis isolée par fermeture de la vanne séparant les volumes V_R et V_C. La pression initiale de gaz pur est préparée dans le volume de rampe V_R. Les isothermes d'adsorption sont obtenues par adsorptions successives de petites quantités de gaz purs. Pour déterminer un point j de l'isotherme d'adsorption, le protocole est le suivant :

- Ajout de D_2 ou H_2 à la pression P_i désirée dans le volume V_R
- Mesure de T_i
- Mise en communication de $V_R$avec V_C
- Attente de l'équilibre d'adsorption
- Mesure de P_f et T_{Rf}
- Fermeture de la vanne entre V_R et V_C
- Ajout de D_2 ou H_2dans $V_R$pour le point suivant.

La phase adsorbée n'étant pas accessible directement, la détermination de la quantité de matière adsorbée est faite par un bilan de matière dans la phase gazeuse entre l'état initial et l'état final à l'équilibre d'adsorption.

Dans le cas de l'adsorption d'une dose initiale de gaz pur préparée dans le volume V_R sous la pression $P_{i,j}$, la quantité de matière adsorbée en moles n_j^a vaut :

$$n_j^a = \frac{1}{R}\left(\left(\frac{P_{i,j}V_R}{T_{Ri}} + \frac{P_{f,j-1}V_C}{T_C}\right) - P_{f,j}\left(\frac{V_R}{T_{Rf}} + \frac{V_C}{T_C}\right)\right) + n_{j-1}^a \qquad (2.1)$$

Avec respectivement :

- $P_{i,j}$ et $P_{f,j}$ les pressions de gaz à l'état initial dans $V_R$et à l'équilibre d'adsorption dans V_R + V_C respectivement en Pa
- $P_{f,j-1}$ la pression à l'équilibre d'adsorption pour la (j-1)ème adsorption en Pa
- T_{Ri} et T_{Rf} les températures ambiantes mesurées à l'état initial et à l'équilibre d'adsorption en K
- T_C la température de la cellule d'adsorption en K
- V_R et V_C les volumes calibrés en m^3
- n_{j-1}^a la quantité adsorbée pour la (j-1)ème adsorption en mol

À partir de la quantité adsorbée en mol le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe peut être calculé :

$$N_j^a = \frac{M_z}{m_{activée}} \sum_j n_j^a \qquad (2.2)$$

Avec :

- N_j^a la quantité de matière adsorbée totale en molec.uc^{-1}, c'est-à-dire en molécules par maille d'adsorbant (en anglais *Unit Cell*)
- $m_{activée}$ la masse de l'adsorbant activé en g
- M_z la masse molaire de la zéolithe activée en g.mol^{-1}

- **Cas des mélanges**

Après activation de l'échantillon et isolement de la cellule d'adsorption plongée dans l'azote liquide ou dans la tête froide du cryostat à hélium, le mélange gazeux binaire H_2 + D_2 est préparé dans le volume V_R en contrôlant les pressions partielles de façon à obtenir la composition souhaitée. Le deutérium est introduit en premier. Le mélange gazeux est alors laissé au repos pour homogénéisation par convection naturelle pendant au moins une heure. La composition du mélange initial est analysée avant chaque mesure d'adsorption en prélevant un échantillon de la phase gazeuse. Le volume V_R est isolé et P_i et T_i sont mesurées. Les isothermes de coadsorption sont obtenues par adsorptions successives de petites quantités de mélanges comme dans le cas des corps purs. Pour déterminer un point j de l'isotherme d'adsorption, le protocole est le suivant :

- Isolement de V_C
- Préparation du mélange à la pression désirée dans V_R
  - Ajout de D_2
  - Ajout de H_2
- Homogénéisation du mélange pendant 60 minutes
- Analyse du mélange initial $y_{k,i}$
- Mesure de P_i et T_{Ri}
- Mise en communication de $V_R$avec V_C
- Attente de l'équilibre d'adsorption
- Mesure de P_f et T_{Rf}
- Fermeture de la vanne entre V_R et V_C
- Analyse du mélange final $y_{k,f}$
- Préparation du mélange suivant.

Pour chaque point, la composition du mélange préparé en contrôlant les pressions partielles est identique à 0,1 % près.

Le système est considéré à l'équilibre lorsque la pression mesurée par les capteurs et la composition du mélange gazeux ne varient plus.

Les échantillons de la phase gazeuse sont prélevés en ouvrant les vannes séparant le volume V_R du volume V_E. Au bout d'une minute, le volume V_E est isolé de V_R et purgé à l'argon pour l'analyse par spectrométrie de masse.

Pour des temps de mise en équilibre longs (t > 3h), une seule expérience de coadsorption est réalisée par jour et l'échantillon est réactivé sous vide entre chaque mesure. Après analyse du mélange gazeux final $y_{k,f}$, un mélange étalon de composition connue est préparé en contrôlant les pressions partielles et analysé pour déterminer le coefficient de réponse du spectromètre de masse (k_{H2}/k_{D2}). Cette approche permet d'obtenir une meilleure précision sur la détermination de la composition du mélange gazeux final en s'affranchissant de la dérive du signal spectrométrique au cours du temps.

Dans le cas de l'adsorption d'un mélange sur une zéolithe, pour un point j de l'isotherme d'adsorption, la quantité de matière du constituant k adsorbée en moles $n_{k,j}^a$ devient :

$$n_{k,j}^a = \frac{1}{R}\left(\left(y_{k,i,j}\frac{P_{i,j}V_R}{T_{Ri}} + y_{k,f,j-1}\frac{P_{f,j-1}V_C}{T_C}\right) - y_{k,f}P_{f,j}\left(\frac{V_R}{T_{Rf}} + \frac{V_C}{T_C}\right)\right) + n_{k,j-1}^a \qquad (2.3)$$

Avec respectivement :

- $y_{k,i,j}$ la fraction molaire du constituant k dans la phase gazeuse à l'état initial
- $y_{k,f,j}$ la fraction molaire du constituant k dans la phase gazeuse à l'équilibre d'adsorption
- $y_{k,f,j-1}$ la fraction molaire de la phase gazeuse à l'équilibre d'adsorption pour la (j-1)ème adsorption
- $P_{i,j}$ et $P_{f,j}$ les pressions de gaz à l'état initial et à l'équilibre d'adsorption en Pa
- $P_{f,j-1}$ la pression à l'équilibre d'adsorption pour la (j-1)ème adsorption en Pa
- T_{Ri} et T_{Rf} les températures ambiantes mesurées à l'état initial et à l'équilibre d'adsorption en K
- T_C la température de la cellule d'adsorption en K
- V_R et V_C les volumes calibrés en m^3
- $n_{k,j-1}^a$ la quantité de matière du constituant k adsorbée pour la (j-1)ème adsorption en mol

À partir de la quantité adsorbée en mole la quantité de matière adsorbée par maille pour chaque constituant du mélange peut être calculée :

$$N_{k,j}^a = \frac{M_Z}{m_{activée}}\sum_j n_{k,j}^a \qquad (2.4)$$

La quantité totale de mélange adsorbée est définie par :

$$N_j^a = \sum_k N_{k,j}^a \qquad (2.5)$$

Avec :

- N_j^a la quantité totale de matière adsorbée en molec.uc^{-1}, c'est-à-dire en molécules par maille d'adsorbant (en anglais *Unit Cell*)
- $m_{activée}$ la masse de l'adsorbant activé en g
- M_z la masse molaire de la zéolithe activée en g.mol^{-1}

La fraction molaire de chaque constituant k dans l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption j peut alors être déterminée par la formule suivante :

$$x_{k,j} = \frac{N_{k,j}^{a}}{N_{j}^{a}} \tag{2.6}$$

La sélectivité à l'équilibre d'adsorption de la zéolithe pour le deutérium vis-à-vis de l'hydrogène pour la j^{ème} adsorption est alors obtenue par la relation (2.7) :

$$\alpha_{(D_2/H_2),j} = \frac{x_{D_2,j} y_{H_2,j}}{x_{H_2,j}\, y_{D_2,j}} \tag{2.7}$$

L'utilisation de l'équation des gaz parfaits suffit pour la détermination des quantités adsorbées. Pour s'en assurer, des calculs ont été faits avec une autre équation d'état (équation du Viriel) : les écarts sont inférieurs à 1% dans le domaine de pression étudié. Des corrections de transpiration thermique ont aussi été effectuées pour tenir compte de la thermodiffusion du gaz entre la cellule à 77 K et le volume de rampe à 294 K mais là encore les corrections sont inutiles dans le domaine de pression étudié (écarts inférieurs à 1%).

iv. Mise au point de l'appareil

- **Partie manométrique – Étalonnage des volumes**

Le volume V_R a été étalonné à température ambiante par détente successive d'hydrogène à partir d'un ballon d'étalonnage de volume connu raccordé directement sur l'appareil de coadsorption. Le volume V_C a été étalonné à froid, la cellule étant immergée dans l'azote liquide (T = 77 K) ou dans la tête froide d'un cryostat à hélium (40 K < T < 100 K) dans les mêmes conditions que pour la détermination des isothermes d'adsorption. Le volume de la boucle d'échantillonnage V_E a été déterminé par détentes, dans le circuit de prélèvement « by-pass », d'hydrogène contenu dans V_R.

Les valeurs moyennes de ces volumes, calculées à partir de la loi des gaz parfaits (vingt répétitions) (équations 2.8 et 2.9), sont représentées dans le tableau 2.7 :

Tableau 2.7 – Étalonnage des volumes utilisés dans l'appareillage de coadsorption.

$\mathbf{V_R}$	236,0 ± 0,4 cm^3
$\mathbf{V_{C\,77\,K}}$	15,8 ± 0,2 cm^3
$\mathbf{V_E}$	1,2 ± 0,1 cm^3

$$V_C = V_R * \left[\frac{(P_i - P_f)}{P_f}\right] * \frac{T_C}{T_R} \tag{2.8}$$

$$V_E = V_R * \left[\frac{(P_i - P_f)}{P_{f,}}\right] \tag{2.9}$$

Avec :

- T_R la température mesurée dans le volume V_R en K
- T_C la température de la sonde collée sur la cellule d'adsorption en K
- P_i la pression de gaz initiale en Pa dans le volume V_R,
- P_f la pression de gaz finale en Pa dans les volumes (V_R+V_C) et (V_R+V_E).

La figure 2.3 représente la variation du volume V_C en fonction de la température de la tête froide du cryostat à hélium dans laquelle la cellule est immergée.

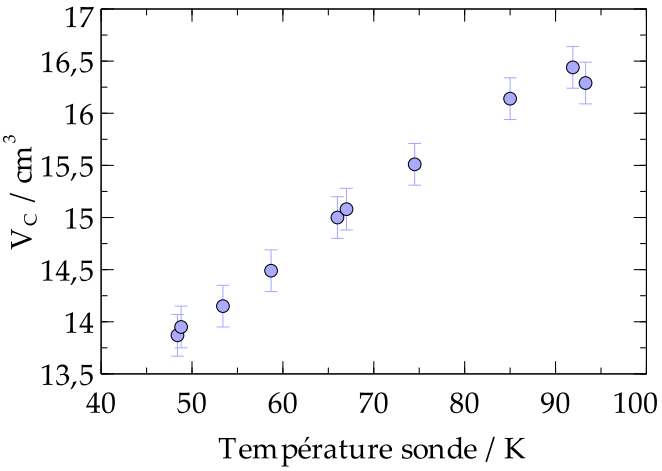


Figure 2.3 – Variation du volume V_C étalonné à froid en fonction de la température de travail.

- **Validation de la manométrie**

Afin d'estimer la fiabilité de l'appareillage manométrique et de la procédure mise en place, les isothermes d'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs par la zéolithe NaX à 77 K ont été mesurées avec l'appareil de coadsorption puis comparées à celles obtenues à l'aide du sorptomètre ASAP 2020. Ces isothermes sont représentées sur la figure 2.4.

Les isothermes d'adsorption mesurées à l'aide de l'appareillage manométrique conçu au laboratoire et celles déterminées avec le sorptomètre ASAP 2020 se superposent. Les résultats sont en très bon accord pour les deux isotopes. Les très faibles écarts observés entre les deux techniques peuvent être dus à l'incertitude sur les mesures de température du volume V_R et surtout V_C.

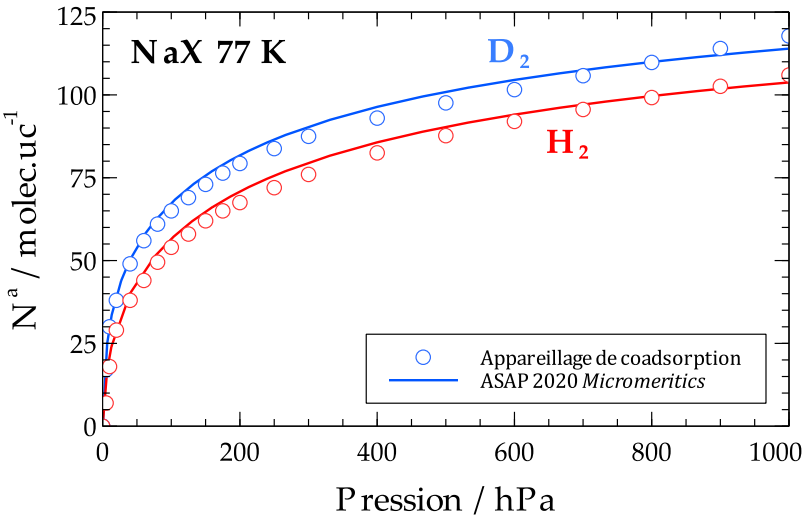


Figure 2.4 – Comparaison des isothermes d'adsorption du deutérium pur (en bleu) et de l'hydrogène pur (en rouge) par la zéolithe NaX à 77 K déterminées par deux techniques expérimentales différentes. Symboles : appareillage manométrique du laboratoire. Ligne en pointillés : sorptomètre ASAP 2020.

- **Partie spectrométrique – Conditions de fonctionnement du spectromètre de masse**

La composition de la phase gazeuse doit être connue le plus précisément possible car toutes les grandeurs caractéristiques de l'adsorption des mélanges (notamment la sélectivité) sont calculées à partir de celle-ci. Si l'analyse par spectrométrie de masse est une très bonne technique qualitative, l'analyse quantitative de mélanges requiert un étalonnage externe de la réponse de l'appareil dans des conditions d'analyse optimales (tableau 2.8).

Tableau 2.8 – Conditions d'analyses optimales du spectromètre de masse quadripolaire :

Température du capillaire	423 K
Température du détecteur	392 K
Débit moyen	1-2 $cm^3.min^{-1}$
Pression de travail	500-2500 hPa

- **Mise en place d'une boucle d'échantillonnage spécifique**

Il a dû être mis au point un système de prélèvement de la phase gazeuse spécifique pour l'analyse par spectrométrie de masse. En effet, le spectromètre de masse utilisé n'est conçu que pour analyser des gaz sous la pression atmosphérique. Or, le mélange gazeux d'isotopes à l'équilibre d'adsorption se trouve sous pression variable et inférieure à 900 hPa. Cela impose d'être capable de prélever un échantillon de gaz sous faible pression et de le ramener ensuite à la pression atmosphérique pour l'injecter en partie dans le spectromètre de masse.
Pour ce faire, un circuit de prélèvement « by-pass » muni d'une boucle d'échantillonnage de volume $V_E = 1,6 \pm 0,1$ cm^3 a été connectée au volume de rampe V_R. Cette boucle peut être mise sous vide afin de pouvoir prélever par simple détente le mélange gazeux. La

boucle est ensuite ramenée à la pression atmosphérique et balayée en continu par introduction d'un flux de gaz neutre à débit contrôlé. Seule une petite partie du flux de gaz qui balaie la boucle d'échantillonnage est prélevée via un capillaire par le spectromètre de masse. Le signal du spectromètre de masse a alors l'allure d'un pic dont la surface est proportionnelle à la quantité d'isotope détecté. Le gaz neutre choisi est l'argon en vertu de sa masse atomique qui n'interfère pas avec celles des isotopes de l'hydrogène. Le principe de fonctionnement de la boucle d'échantillonnage est donné dans la figure 2.5.

Lors de l'analyse, les signaux correspondant aux rapports m/z enregistrés sont mentionnés dans le tableau 2.10.

Tableau 2.10 – Attribution des signaux correspondant aux rapports masse sur charge des différents gaz pouvant être rencontrés lors de l'analyse.

m/z	Attribution
2	H_2
4	D_2
28	N_2
32	O_2
18	H_2O
40	Ar

La résolution en masse du spectromètre de masse et les pressions partielles mises en jeu ne permettent pas de quantifier le HD éventuellement formé au cours des expériences de coadsorption.
Le suivi des gaz comme le diazote, le dioxygène et notamment l'eau est effectué pour prévenir d'une entrée éventuelle d'air consécutive à un défaut d'étanchéité de l'appareillage.

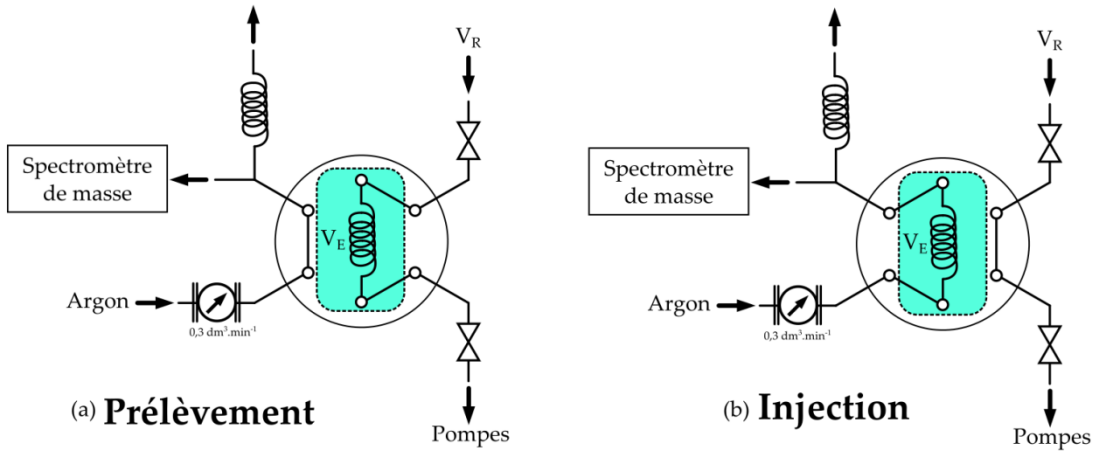


Figure 2.5 – Schéma de principe du fonctionnement du circuit de prélèvement « by-pass ». En mode prélèvement (a), la boucle préalablement sous vide est connectée au volume de rampe V_R pour remplissage par simple détente. En mode injection (b), la boucle est purgée par un flux d'argon et une partie du mélange gazeux est prélevée par le spectromètre de masse.

- **Étalonnage du spectromètre de masse**

L'analyse quantitative des mélanges gazeux binaires $H_2 + D_2$ par spectrométrie de masse est effectuée par étalonnage externe à l'aide de mélanges gazeux de composition connue. Ces mélanges étalons sont réalisés dans le volume de rampe V_R en contrôlant les pressions partielles de chaque gaz introduit à l'aide des capteurs de pression. La surface du pic enregistré A_i correspondant à chaque composé i détecté par le spectromètre de masse est proportionnelle à sa pression partielle.

$$A_i = k_i P_i \tag{2.10}$$

Le coefficient de réponse k_i est une constante dépendant de la nature du constituant i et des conditions d'analyse. La pression partielle étant reliée à la fraction molaire y_i et à la pression totale du mélange, il est possible de déterminer la composition de la phase gazeuse à partir de l'intégration des pics attribués à chaque constituant i présent dans le mélange à l'aide des relations suivantes :

$$\frac{A_{H_2}}{A_{D_2}} = \frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} * \frac{y_{H_2}}{y_{D_2}} \tag{2.11}$$

et

$$y_{H_2} + y_{D_2} = 1 \tag{2.12}$$

La figure 2.6 montre une droite d'étalonnage représentant la variation du rapport des aires des pics en fonction du rapport des fractions molaires de chaque gaz présent dans le mélange binaire. Pour différents mélanges préparés (riches en hydrogène, équimolaires ou riches en deutérium), le rapport des aires est proportionnel au rapport des fractions molaires. Pour un même mélange, des analyses successives donnent une dispersion maximale de 0,2 %. Il est à noter cependant que le signal attribué à l'hydrogène est instable au cours du temps, contrairement aux signaux attribués aux éléments de masse plus élevée [110]. Il est donc nécessaire d'effectuer une nouvelle calibration avant chaque session d'analyse (ou après l'analyse pour des temps d'équilibre longs), à partir de mélanges connus, afin de déterminer le rapport des constantes k_{H2}/k_{D2} qui varie généralement entre 1,3 et 2,2 au cours du temps.

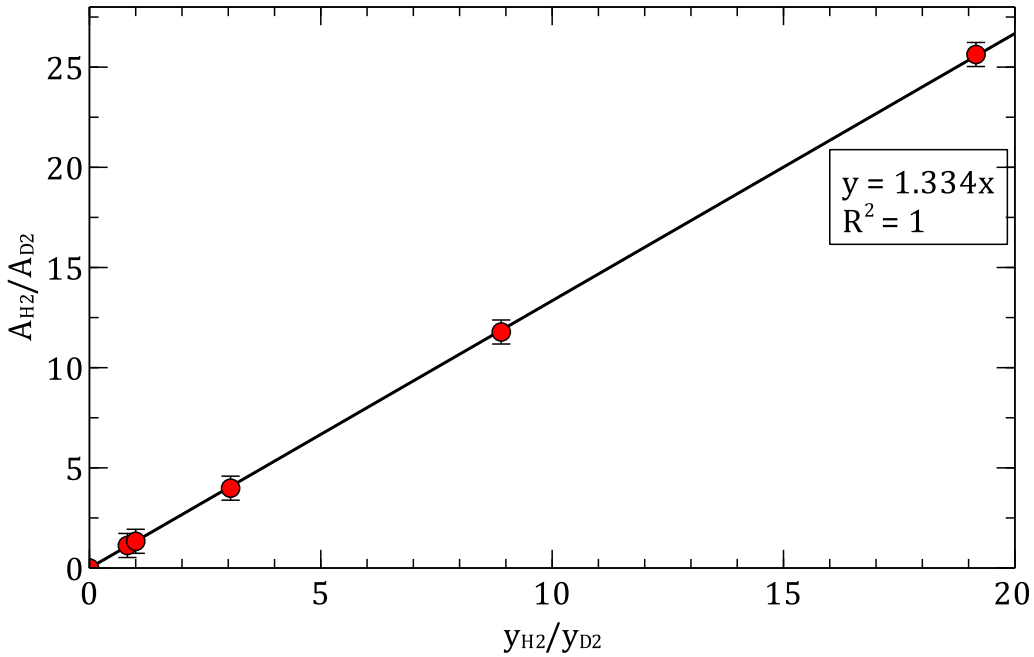


Figure 2.6 – Exemple de droite d'étalonnage du spectromètre de masse obtenue à partir de l'analyse de cinq mélanges gazeux binaires H_2 + D_2 de composition connue (P_t = 250 hPa).

- **Temps d'homogénéisation du mélange gazeux**

Lors de l'étude d'un mélange de gaz, il est important de contrôler son homogénéité. La figure 2.7 montre l'évolution de la réponse du spectromètre de masse en fonction du temps pour un mélange équimolaire préparé sous la pression de 1000 hPa en contrôlant les pressions partielles. Pour des temps d'homogénéisation faibles (inférieurs à trente minutes), la réponse donnée par le spectromètre vis-à-vis de la composition du mélange est très éloignée de la valeur obtenue par étalonnage externe, avec des écarts sur l'estimation de la composition pouvant aller jusqu'à 30 % par rapport au mélange préparé en pression. Le spectromètre de masse surestime la quantité du gaz introduit en premier dans l'enceinte lors de la préparation du mélange. Le temps d'homogénéisation augmente avec la pression totale de la phase gazeuse.

Pour un temps d'homogénéisation par diffusion naturelle supérieur à trente minutes, l'incertitude sur la composition du mélange est réduite à 1 %. Il est donc nécessaire d'attendre au moins une heure que le mélange s'homogénéise par diffusion naturelle.

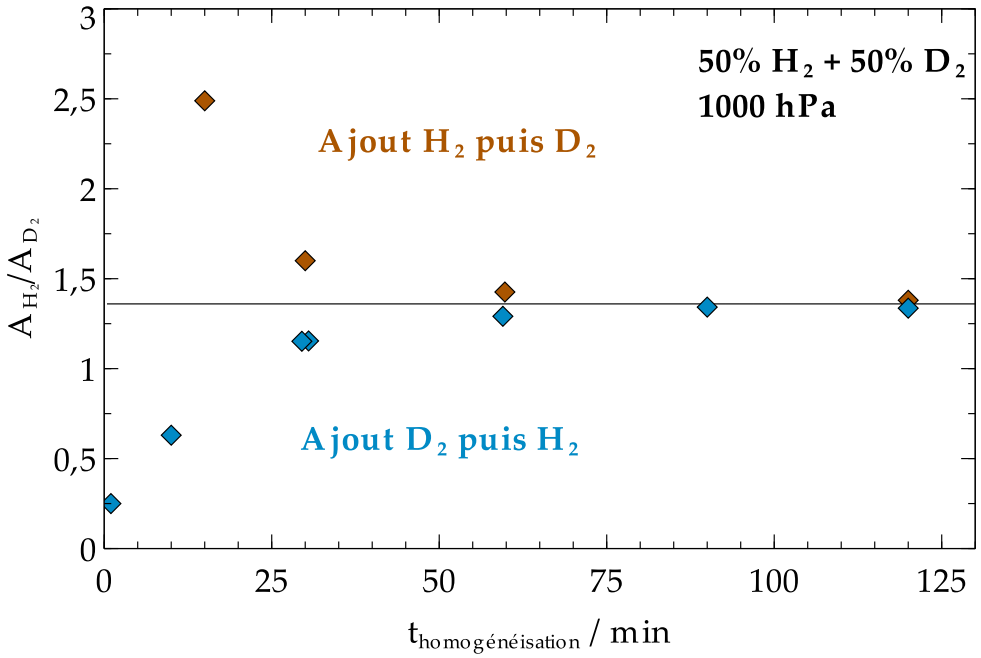


Figure 2.7 – Courbes représentatives de l'évolution de la réponse du spectromètre de masse en fonction du temps d'homogénéisation pour des mélanges équimolaires H_2+ D_2 préparés sous la pression de 1000 hPa en contrôlant les pressions partielles. En brun – mélanges préparés en ajoutant l'hydrogène puis le deutérium. En bleu – mélanges préparés en ajoutant le deutérium puis l'hydrogène.

v. Erreurs expérimentales

Avec les techniques utilisées, des erreurs expérimentales sont commises sur la mesure des pressions avec les capteurs de pression à membrane et notamment le capteur P_3. Pour le domaine de pression 11-1000 hPa, en tenant compte de l'appareillage utilisé et de la précision de ce capteur, l'incertitude sur les pressions est de plus ou moins 0,5 hPa.

La sonde Pt-100 employée pour mesurer la température du volume V_R n'est pas directement située à l'intérieur du volume mais accolée aux parois en acier inoxydable du volume V_R, à proximité de la connexion avec les volumes V_C et V_E. La précision du thermomètre est de 3.10^{-2} K mais la sonde reste sensible à la circulation d'air dans la pièce engendrée par le système de climatisation. L'incertitude sur la température du volume V_R est de 1 K.

La température de la cellule V_C et de l'adsorbant à étudier est estimée égale à la température de l'azote liquide (77 K) lorsque la cellule est immergée dans le vase Dewar rempli. Dans le cas où la cellule est placée dans la tête froide du cryostat à hélium, la température T_C est prise égale à la valeur donnée par la diode silicium collée contre la paroi en pyrex de la cellule d'adsorption. L'incertitude sur la mesure de T_C est de 0,1 K.

Aux erreurs commises sur la pression et les fractions molaires s'ajoutent les incertitudes sur les mesures de la masse de la zéolithe activée, les températures relevées et les

volumes de l'appareillage. Pour des pressions de 1000 hPa, l'incertitude sur la quantité de matière adsorbée est d'environ 5%.

Compte tenu des erreurs commises sur les compositions des phases gazeuse et adsorbée, l'incertitude sur la sélectivité d'adsorption peut atteindre 15 %.
L'adsorption de chaque mélange gazeux binaire H_2 + D_2 est réalisée trois à quatre fois pour une composition initiale donnée, avec des résultats reproductibles à 5 % près.

II.4. Conditions expérimentales

- **Température et pression**

Les isothermes d'adsorption peuvent être réalisées à 77 K en immergeant la cellule d'adsorption dans un vase Dewar rempli d'azote liquide ou à d'autres températures en plaçant la cellule d'adsorption dans la tête froide du cryostat à hélium. Dans ce cas, la température d'adsorption est relevée à l'aide d'une diode de température collée sur la paroi de la cellule contenant la zéolithe. Le domaine de température étudié est fixé entre 45 et 100 K.

Compte tenu des limites de détection des capteurs de pression et de l'incertitude sur l'estimation de la composition de la phase gazeuse pour des pressions devenant faibles, le domaine de pression étudié est fixé entre 0,1 et 1000 hPa.

- **Composition des mélanges étudiés**

L'étude de l'adsorption de mélanges gazeux binaires H_2 + D_2 porte sur des mélanges de compositions initiales différentes. Avant chaque détermination d'un point j de l'isotherme d'adsorption, un mélange de composition initiale définie est préparé dans le volume de rampe V_R en ajoutant du deutérium puis de l'hydrogène jusqu'à atteindre les pressions partielles désirées. Les compositions initiales des mélanges étudiés sont reportées dans le tableau 2.10. Ces mélanges sont répartis en trois catégories :

- Les mélanges riches en hydrogène ;
- Le mélange équimolaire ;
- Les mélanges riches en deutérium.

Tableau 2.10 – Compositions initiales des mélanges gazeux préparés pour l'étude de la coadsorption.

	$y_{H_2,i}$	$y_{D_2,i}$
Mélanges riches en hydrogène	0,90	0,10
	0,75	0,25
Mélange équimolaire	0,50	0,50
Mélanges riches en deutérium	0,25	0,75
	0,10	0,90

- **Masse et activation des échantillons**

Dans le milieu ambiant, les matériaux zéolithiques adsorbent différents composés, notamment l'eau, le dioxyde de carbone et divers COVs pouvant être présents dans l'air. Avant chaque expérience, ces composés adsorbés doivent être éliminés.
L'activation des échantillons est effectuée *in-situ* dans l'appareillage de coadsorption sous un vide dynamique secondaire ($P < 10^{-4}$ hPa) à 673 K (400°C) pendant environ 12 h.

Une masse connue m_h de zéolithe hydratée est introduite dans la cellule d'adsorption. L'intégralité de l'appareillage de coadsorption est mise sous vide secondaire. La cellule est alors placée dans un four mis à chauffer progressivement jusqu'à 673K par paliers de 100 K.

La masse de l'échantillon activé ne peut pas être déterminée *in-situ* par pesée directe. Elle est calculée à partir de la masse de zéolithe hydratée m_h en connaissant le taux d'activation $\tau_{\%}$ qui est la perte de masse subie par la zéolithe au cours de l'activation en pourcentage de masse anhydre. Ce taux est préalablement déterminé *ex-situ* par thermogravimétrie dans les mêmes conditions d'activation. La masse de l'échantillon activé est alors calculée par la relation

$$m_{activée} = \frac{m_h}{1 + \frac{\tau_{\%}}{100}} \tag{37}$$

La masse d'échantillon activée pour chaque expérience est de l'ordre de 200 mg.

II.5. Cinétique de coadsorption

Lors de l'étude de l'adsorption d'un corps pur, l'équilibre d'adsorption est considéré atteint lorsque la pression mesurée par les capteurs ne varie plus au cours du temps. Dans le cas des mélanges, il est important de connaître également la variation de la composition du mélange gazeux en fonction du temps. La cinétique du processus d'adsorption peut être modifiée dans les mélanges si l'un des constituants gêne l'adsorption ou la diffusion de l'autre à l'intérieur des pores du matériau et ce tout particulièrement si le diamètre des pores devient comparable au diamètre cinétique des molécules adsorbées.

Une étude cinétique a été menée sur les zéolithes NaX et NaA afin de déterminer le temps de mise en équilibre nécessaire afin d'atteindre l'équilibre de coadsorption. La figure 2.8 représente l'évolution de la sélectivité d'adsorption des zéolithes NaX et NaA envers le deutérium par rapport à l'hydrogène en fonction du temps.

Il apparait qu'à faible remplissage ($N^a < 40$ molec.uc^{-1}), un temps de mise en équilibre de trente minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre de coadsorption. Cependant, à fort remplissage, des effets cinétiques apparaissent, ce qui augmente le temps de mise en équilibre requis pour que la composition de la phase gazeuse – et donc la sélectivité

d'adsorption – se stabilise. En effet, il ne faut pas moins de seize heures pour que s'établisse l'équilibre de coadsorption. Ceci s'explique par le fait que la diffusion des molécules à l'intérieur des micropores diminue au cours du remplissage des cages : les interactions adsorbat-adsorbat gênent la diffusion et l'échange des molécules de deutérium et d'hydrogène venant occuper les sites d'adsorption disponibles.

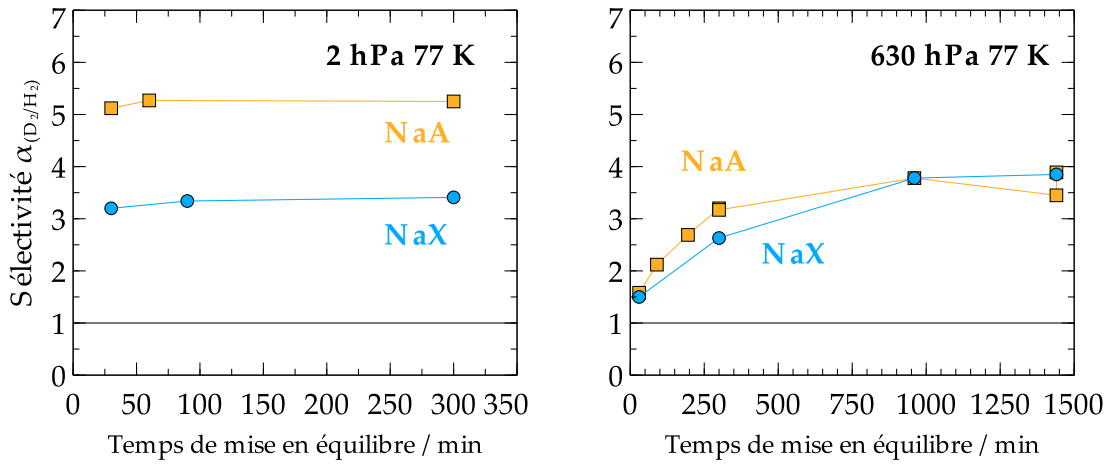


Figure 2.8 – Évolution de la sélectivité d'adsorption D_2/H_2 des zéolithes NaX et NaA à 77 K en fonction du temps de mise en contact gaz-solide à faible remplissage (à gauche) et à fort remplissage (à droite).

Dans le cadre de cette étude sur la séparation des isotopes de l'hydrogène sur matériaux adsorbants, un temps de mise en contact gaz-solide de 30 min a d'abord été choisi. Cette durée de mise en contact est du même ordre de grandeur que celle utilisée dans le procédé pilote de séparation en cours de mise au point au centre CEA de Valduc. Si ce temps est suffisant à faible remplissage (N^a < 20 molec.uc^{-1}) pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint, ce n'est pas le cas pour les expériences réalisées à fort remplissage (N^a > 80 molec.uc^{-1}) où le temps de mie en contact requis pour atteindre l'équilibre d'adsorption est supérieur à seize heures.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA STRUCTURE, DU RAPPORT SI/AL ET DU CATION DES ZÉOLITHES SUR LA SÉLECTIVITÉ D'ADSORPTION À 77 K

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent les expériences de coadsorption qui ont été obtenues avec des temps de mise en contact gaz-zéolithe de 30 min. Les études cinétiques ont montré qu'à faible remplissage ($N^a < 20$ molec.uc^{-1}), ce temps est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption des mélanges. En revanche, à plus fort remplissage, des effets cinétiques font que l'équilibre de coadsorption n'est jamais atteint au bout de trente minutes. Par conséquent, seules les mesures obtenues à faible remplissage sont représentatives de l'état d'équilibre.

III.1. Rôle de la structure zéolithique

Les modèles théoriques simplifiés de tamisage quantique décrits dans le paragrapheI.4.2.montrent que la taille de pore est un paramètre important susceptible d'influencer la sélectivité d'adsorption. Cet effet a été confirmé par des études de modélisation détaillées effectuées pour les nanotubes de carbone [41][85]. La relation entre la taille de pore et la sélectivité d'adsorption est rappelée dans l'équation 3.1.

$$\alpha_{D_2/H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} \exp\left(\frac{2\gamma^2 \hbar^2 \Delta m}{(d-\sigma)^2 k_B T m_{H_2} m_{D_2}}\right) \qquad (3.1)$$

L'étude de zéolithes ne possédant pas la même structure ou la même taille de pores mais ayant une composition chimique similaire peut permettre d'estimer l'influence de la

taille de pores pour ces matériaux adsorbants. Pour ce faire, les résultats obtenus pour la zéolithe DAY (zéolithe Y désaluminée de structure FAU) ont été comparés avec ceux obtenus pour deux zéolithes purement siliciques, la chabazite (CHA-Si) et la silicalite-1 (MFI-Si). Ces zéolithes siliciques possèdent des propriétés chimiques de surface très similaires.

Les structures de ces trois zéolithes ne sont pas identiques : les topologies FAU et CHA offrent des cages – dont les diamètres valent respectivement 1,12 nm et 0,73 nm – reliées entre elles par des ouvertures possédant un diamètre de 0,73 nm pour la structure FAU et 0,37 nm pour la structure CHA. La structure MFI est composée de canaux quasi-cylindriques interconnectés dont le diamètre vaut 0,51 et 0,56 nm [111][112].

III.1.1. Adsorption des corps purs

La figure 3.1 représente les isothermes d'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs sur les zéolithes DAY, MFI-Si et CHA-Si à 77 K. Le nombre d'atomes dans les mailles élémentaires étant différent entre ces zéolithes, les capacités d'adsorption sont ici exprimées en cm^3 par gramme d'adsorbant dans les conditions standards de température et de pression (273,15 K et 10^5 Pa) afin de pouvoir être comparées. Ce sont des isothermes de type I caractéristiques de l'adsorption sur des solides microporeux [19]. Quelle que soit la pression, la quantité de deutérium adsorbée est supérieure à celle d'hydrogène, avec une différence supérieure à l'erreur commise sur la détermination des quantités adsorbées.

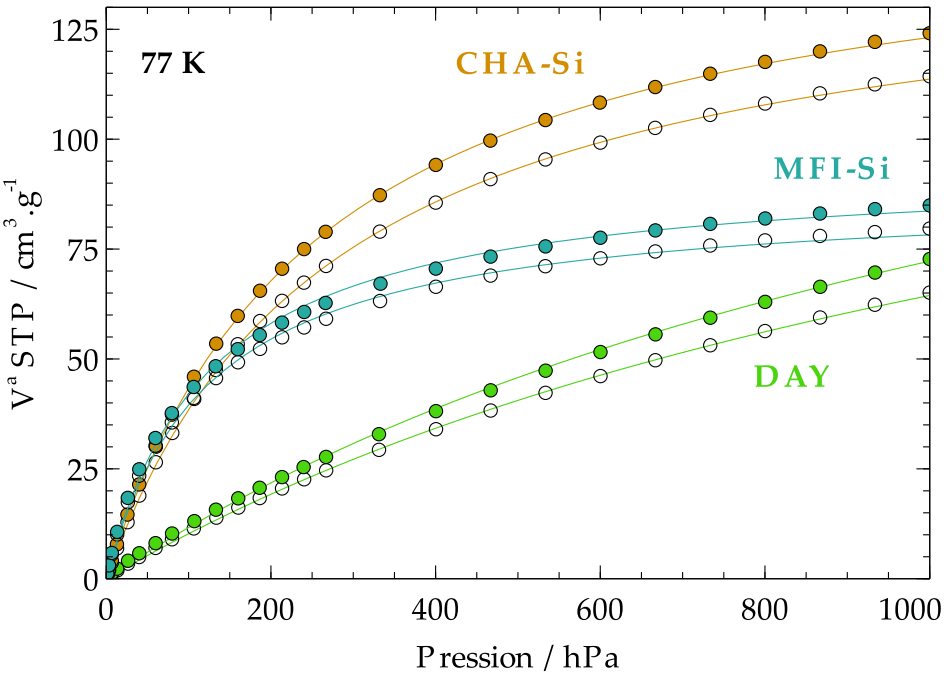


Figure 3.1 – Isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène purs par les zéolithes DAY, MFI-Si et CHA-Si à 77 K. Symboles pleins – D_2, symboles vides – H_2. Les lignes continues représentent les ajustements obtenus par le modèle de Langmuir simple site pour les trois zéolithes.

Ces isothermes peuvent être modélisées à l'aide de modèles thermodynamiques comme le modèle de Langmuir ou le modèle de Toth avec une précision acceptable [113]. Les valeurs des constantes de Langmuir déterminées pour chaque isotope et pour ces trois zéolithes sont reportées dans le tableau 3.1. L'équation du modèle de Langmuir est rappelée dans l'équation 3.2 :

$$V^a = \frac{V_L K_L p}{1 + K_L p} \tag{3.2}$$

Les valeurs de K_L plus élevées pour CHA-Si et MFI-Si montrent une interaction plus forte des molécules d'hydrogène et de deutérium avec ces zéolithes que dans le cas de la zéolithe DAY, du fait de leur petite taille de pores. Par contre, les constantes de Langmuir de H_2 et D_2 sont similaires pour une même zéolithe. Les interactions de H_2 et D_2 avec la charpente zéolithique doivent certainement présenter peu de différences. Les capacités d'adsorption maximales de la zéolithe MFI-Si sont inférieures à celles des zéolithes DAY et CHA-Si. Sur la figure 3.1, il est à noter que les paliers de saturation ne sont pas atteints pour les trois zéolithes à 1000 hPa.

Tableau 3.1 – Constantes du modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs sur les zéolithes DAY, CHA-Si et MFI-Si à 77 K.

Constantes du modèle de Langmuir simple site		DAY	CHA-Si	MFI-Si
D_2	K_L / hPa^{-1}	$7{,}0.10^{-4}$	$3{,}9.10^{-3}$	$8{,}1.10^{-3}$
	V_L / $cm^3.g^{-1}$	171,3	154,7	94,0
H_2	K_L / hPa^{-1}	$6{,}7.10^{-4}$	$3{,}6.10^{-3}$	$8{,}2.10^{-3}$
	V_L / $cm^3.g^{-1}$	156,5	145,2	87,8

III.1.2. Adsorption des mélanges

L'adsorption d'un mélange $H_2 + D_2$ de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 sur les zéolithes DAY, CHA-Si et MFI-Si à 77 K a été étudiée à l'aide de l'appareillage de coadsorption. Les isothermes d'adsorption totales de mélanges sont représentées sur la figure 3.2 et sont comparées aux isothermes d'adsorption des corps purs. Les résultats obtenus sont cohérents dans le domaine de pression étudié : les isothermes d'adsorption de mélange sont positionnées entre les isothermes d'adsorption des corps purs pour les trois zéolithes étudiées.

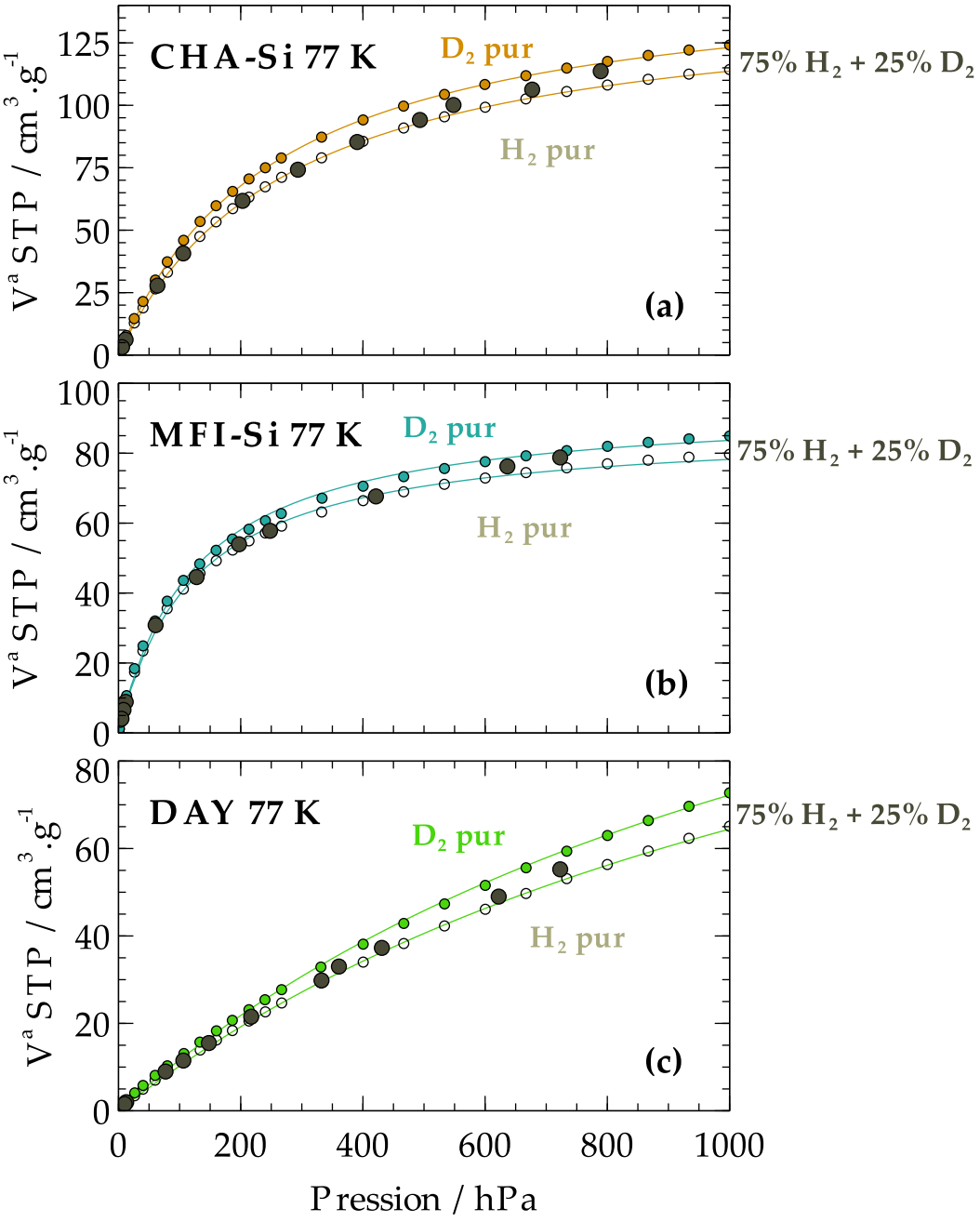


Figure 3.2 – Isothermes d'adsorption totales déterminées pour un mélange H_2 + D_2 de composition initiale 75% H_2 + 25 % D_2 à 77 K pour les zéolithes CHA-Si (a), MFI-Si (b) et DAY (c) et comparées aux isothermes d'adsorption des corps purs déterminées dans les mêmes conditions que pour les mélanges. Symboles noirs : mélanges ; Symboles de couleurs : corps purs.

La figure 3.3 représente l'évolution de la sélectivité d'adsorption du deutérium par rapport à l'hydrogène des trois zéolithes en fonction de la quantité totale de matière adsorbée en $cm^3.g^{-1}$ à 77 K. La sélectivité d'adsorption est supérieure à 1 dans tout le domaine de remplissage étudié : l'adsorption est en faveur du deutérium. Cependant, cette sélectivité reste **faible** et vaut 1,5 ± 0,2 pour les zéolithes CHA-Si et MFI-Si, quel que soit le remplissage. La sélectivité d'adsorption est légèrement supérieure avec la

zéolithe DAY (1,8 ± 0,2). Diminuer le diamètre d'ouverture des pores de 0,73 nm (structure FAU) à 0,37 nm (structure CHA) ne suffit donc pas pour exacerber la sélectivité d'adsorption par effet de tamisage quantique à 77 K dans les zéolithes purement siliciques comme le prévoit l'équation 3.1.
Il faut remarquer qu'une légère variation de la sélectivité d'adsorption est observée pour la zéolithe DAY au cours du remplissage : à faible remplissage, la sélectivité d'adsorption vaut environ 1,8 ± 0,2. Cette sélectivité diminue au-delà d'une vingtaine de $cm^3.g^{-1}$ pour se stabiliser autour d'une valeur de 1,5 similaire à celle obtenue pour les zéolithes CHA-Si et MFI-Si. Le fait que la sélectivité à faible remplissage soit un peu plus élevée avec la zéolithe DAY peut être attribué à la présence de quelques cations Na^+ restant localisés à l'intérieur de la structure de cette zéolithe qui n'est pas purement silicique (Si/Al = 95). Ces cations sont susceptibles d'interagir avec les molécules de la phase adsorbée et d'influencer la sélectivité d'adsorption.

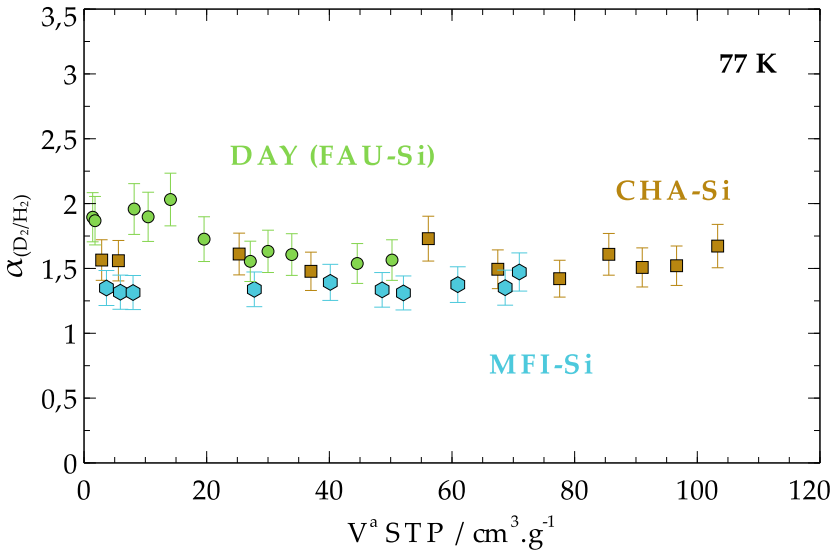


Figure 3.3 – Variation de la sélectivité d'adsorption des zéolithes DAY, CHA-Si et MFI-Si pour le deutérium par rapport à l'hydrogène en fonction de la quantité totale adsorbée (en $cm^3.g^{-1}$) pour un mélange gazeux binaire de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 à 77 K.

Ces résultats montrent qu'à 77 K, la seule modification de la géométrie des pores de la zéolithe ne suffit pas pour augmenter la sélectivité dans les zéolithes purement siliciques. La présence de cations compensateurs dans la charpente doit probablement avoir une influence plus importante. Afin de caractériser le rôle des cations, il faut d'abord étudier l'effet du rapport Si/Al dans des zéolithes capables de contenir beaucoup de cations et ayant des pores de même géométrie et suffisamment larges afin que le changement de la nature des cations n'entraîne pas de modification significative du diamètre d'ouverture de pores (effet de confinement constant).

III.2. Effet du rapport Si/Al sur la sélectivité et la capacité d'adsorption

Les modèles de tamisage quantique simplifiés développés pour l'adsorption sur des nanotubes de carbones montrent que la sélectivité d'adsorption dépend de la force d'interaction k, comme rappelé par l'équation 3.3.

$$\alpha_0 = \frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} \exp\left[\frac{\hbar\sqrt{k}}{k_B T}\left(\frac{1}{\sqrt{m_{H_2}}} - \frac{1}{\sqrt{m_{D_2}}}\right)\right] \quad (3.3)$$

Cette force d'interaction *k* doit varier selon la présence ou non de cations compensateurs et par voie de conséquence selon la valeur du rapport Si/Al. L'influence du rapport Si/Al sur la sélectivité d'adsorption a été évaluée à partir de la comparaison des isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène sur les trois zéolithes NaX, NaY et DAY à 77 K. Ces trois zéolithes possèdent la même structure poreuse et plus le rapport Si/Al est faible, plus le nombre de cations compensateurs de charge (dans ce cas Na^+) présents dans la structure de la zéolithe est grand. Le tableau 3.2 rappelle le rapport Si/Al des trois zéolithes étudiées ainsi que leur composition chimique.

Tableau 3.2 – Composition chimique des zéolithes NaX, NaY et DAY.

Zéolithe	Rapport Si/Al	Composition chimique
NaX	1,23	$Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}$
NaY	2,56	$Na_{54}(AlO_2)_{54}(SiO_2)_{138}$
DAY	95	$Na_2(AlO_2)_2(SiO_2)_{190}$

III.2.1. Adsorption des corps purs

L'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs à 77 K sur les zéolithes NaX, NaY et DAY a été réalisée sur le sorptomètre ASAP 2020 (l'appareillage de coadsorption du laboratoire donne des résultats identiques). Les isothermes d'adsorption obtenues sont représentées sur la figure 3.4. Les trois zéolithes ayant la même structure, les quantités adsorbées peuvent être exprimées cette fois-ci en molécules par unité de maille cristalline.

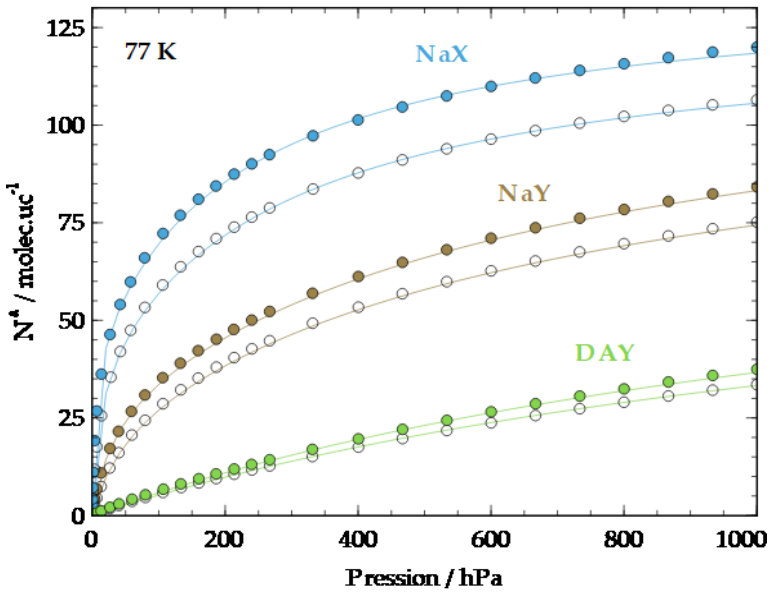


Figure 3.4 – Isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène purs par les zéolithes NaX, NaY et DAY à 77 K. Symboles pleins – D_2, symboles vides – H_2. Les lignes continues représentent les ajustements obtenus par le modèle de Langmuir deux sites (NaX, NaY) ou simple site (DAY).

L'augmentation de la teneur en cations entraîne une augmentation des capacités d'adsorption des isotopes de l'hydrogène. Les isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène purs par la zéolithe DAY peuvent être modélisées avec le modèle de Langmuir simple site. Cependant, dans le cas des zéolithes NaX et NaY, de bien meilleurs résultats sont obtenus avec le modèle de Langmuir double sites dont l'équation est rappelée ci-dessous :

$$N^a = \frac{N_S K_S P}{1 + K_S P} + \frac{N_W K_W P}{1 + K_W P} \qquad (3.4)$$

La figure 3.4 montre la modélisation des isothermes d'adsorption avec les modèles de Langmuir simple et double-sites. L'accord entre l'expérience et le modèle de Langmuir est excellent à cette température. Sur la figure 3.5 sont représentées les deux isothermes d'adsorption du deutérium sur chacun des sites dénommés « forts » et « faibles » (respectivement notés S (*strong*) et W (*weak*)) de la zéolithe NaX.

Les valeurs des constantes de Langmuir déterminées pour chacun des deux isotopes et pour les différentes zéolithes sont reportées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 – Constantes du modèle de Langmuir à simple ou double sites pour l'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs à 77 K par les zéolithes NaX, NaY et DAY.

			Modèle Langmuir double sites		**Modèle Langmuir simple Site**
			NaX	**NaY**	**DAY**
D_2	Sites forts	K_S (hPa^{-1})	$2{,}0.10^{-1}$	$3{,}5.10^{-2}$	
		N_S ($molec.uc^{-1}$)	44	28	

	Sites faibles	*K_W (hPa^{-1})*	*$4{,}3.10^{-3}$*	*$1{,}4.10^{-3}$*	*$7{,}0.10^{-4}$*
		N_W (molec.uc^{-1})	*92*	*96*	*89*
H_2	Sites forts	K_S (hPa^{-1})	$1{,}0.10^{-1}$	$2{,}2.10^{-2}$	
		N_S (molec.uc^{-1})	38	24	
	Sites faibles	*K_W (hPa^{-1})*	*$3{,}4.10^{-3}$*	*$1{,}3.10^{-3}$*	*$6{,}7.10^{-4}$*
		N_W (molec.uc^{-1})	*88*	*91*	*83*

Pour les zéolithes NaX et NaY, les constantes de Langmuir correspondant à l'adsorption sur les sites dits « forts » et les sites dits « faibles » sont très différentes : il semble donc exister deux types de sites dans ces zéolithes sur lesquels les isotopes s'adsorbent avec des énergies très distinctes, d'où la dénomination sites « forts » et sites « faibles ». Par ailleurs, il faut noter que la constante de Langmuir relative aux sites « forts » est deux fois plus grande avec le deutérium qu'avec l'hydrogène alors que celles attribuées aux sites « faibles » sont proches : les affinités d'adsorption des premières molécules (qui dépendent essentiellement des interactions adsorbat-adsorbant) ne sont pas identiques pour les deux isotopes.

Ces résultats permettent d'émettre une hypothèse sur l'existence de **deux types différents** de sites d'adsorption sur les zéolithes cationiques qui ne possèdent pas la même affinité pour les isotopes de l'hydrogène. Les sites dits « forts » qui présentent une plus grande affinité pour le deutérium seraient les sites d'adsorption localisés proches des cations accessibles de la zéolithe (cations en sites II et III pour la structure FAU). En effet, le nombre de sites forts déterminés dans la zéolithe NaX est en bonne corrélation avec le nombre de cations Na^+ accessibles localisés dans les supercages de la zéolithe (~50 cations en sites II et III par unité cristalline) [60].
Les sites dits « faibles », plus nombreux mais pour lesquels les énergies d'interaction adsorbat-adsorbant sont plus faibles pour l'hydrogène et le deutérium, seraient des sites plus éloignés des cations, localisés au centre des supercages voire des fenêtres dodécagonales (figures 1.16 et 3.5).
Ce modèle est en accord avec les résultats d'une étude précédente où la détermination des chaleurs isostériques d'adsorption et le calcul des distributions radiales des molécules dans les supercages par modélisation de dynamique moléculaire dans la zéolithe NaX a mis en évidence deux types de sites d'adsorption : à faible remplissage, les molécules adsorbées sont proches de la paroi des supercages (proches des cations) et à fort remplissage, les molécules au centre des supercages forment une phase moins liée à la charpente zéolithique et analogue à un liquide [113].

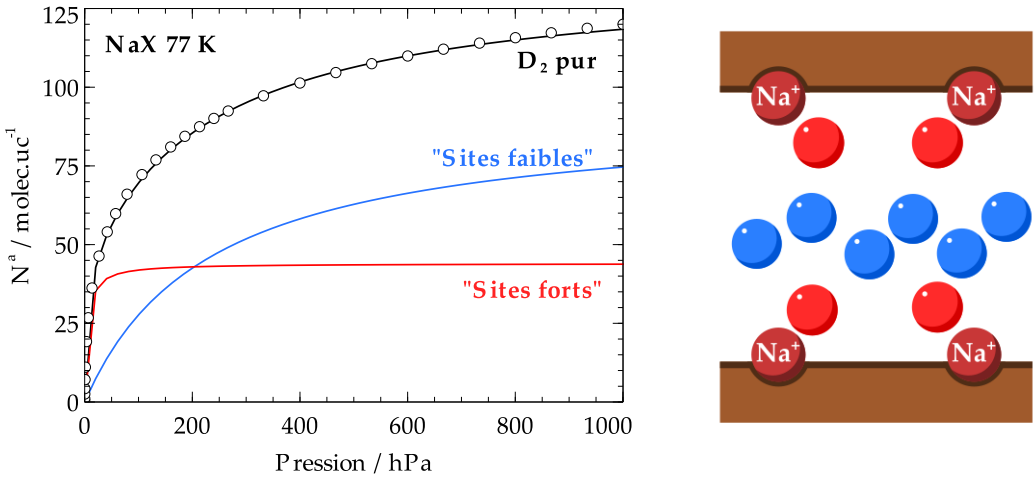


Figure 3.5 – Description de l'isotherme d'adsorption du deutérium pur par la zéolithe NaX à 77 K avec le modèle de Langmuir deux sites. En rouge, contribution des sites dits « forts ». En bleu, contribution des sites dits « faibles ».

La présence de deux types de sites possédant des constantes d'adsorption très différentes a déjà été observée pour les zéolithes cationiques [114][115]. L'attribution des sites possédant des constantes de Langmuir plus élevées aux cations accessibles sur les parois des zéolithes semble être confirmée par l'observation de la variation du nombre de ces sites dits « forts » avec l'augmentation du rapport Si/Al (tableau 3.3) : le nombre de sites dits « forts » diminue entre NaX et NaY jusqu'à disparition complète dans la zéolithe DAY (zéolithe contenant un nombre négligeable de cations compensateurs de charge par rapport à NaX et NaY). Le nombre de molécules adsorbées par cation accessible est similaire pour NaX et NaY (environ une molécule par cation).
Il est intéressant de noter que le nombre de sites dits « faibles » disponibles est similaire pour les trois zéolithes. Cet effet est compatible avec l'attribution de ces sites aux interactions adsorbat-adsorbat et/ou aux interactions entre les isotopes de l'hydrogène et les atomes d'oxygène de la structure zéolithique.
Ces deux phénomènes observés montrent que malgré le caractère simplifié du modèle de Langmuir à deux sites, il est possible de modéliser correctement les isothermes d'adsorption de H_2 et D_2 purs à 77 K.

III.2.2. Adsorption des mélanges

L'adsorption d'un mélange gazeux binaire de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 sur les zéolithes NaX, NaY et DAY à 77 K a été réalisée à l'aide de l'appareil de coadsorption. La figure 3.6 représente la variation de la sélectivité d'adsorption des zéolithes NaX, NaY et DAY pour le deutérium par rapport à l'hydrogène en fonction de la quantité totale adsorbée à 77 K et pour un temps de mise en contact du gaz avec la zéolithe de 30 min. Il est à noter que pour cette durée de mise en contact, seules les valeurs de sélectivités d'adsorption obtenues à faible remplissage (N^a<20 molec.uc^{-1}) correspondent bien à l'équilibre thermodynamique de coadsorption.

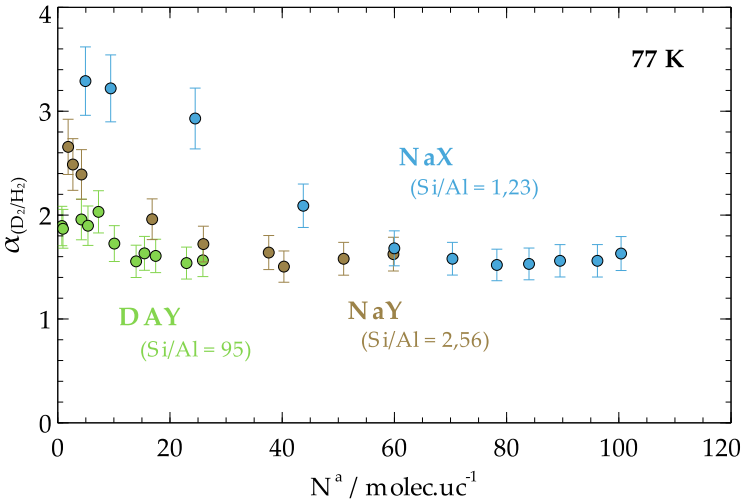


Figure 3.6 – Variation de la sélectivité d'adsorption des zéolithes NaX, NaY et DAY pour le deutérium par rapport à l'hydrogène en fonction de la quantité totale adsorbée pour un mélange gazeux binaire de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 à 77 K et pour un temps de mise en contact gaz-solide de 30 min.

Les valeurs des sélectivités d'adsorption mesurées à faible remplissage sont plus élevées pour les zéolithes cationiques (α(NaX) ≈ 3,2 > α(NaY) ≈ 2,6 > α(DAY) ≈ 1,8). Pour la zéolithe DAY, en plus d'une capacité d'adsorption fortement diminuée, la sélectivité est faible et dépend très peu du remplissage. Ces résultats indiquent que des interactions fortes avec les cations sont indispensables pour obtenir une sélectivité suffisante des matériaux envers le deutérium (tout du moins à 77 K et pour des matériaux dont le diamètre d'ouverture des pores avoisine les 0,73 nm).
Cette dépendance entre force d'interaction gaz-solide et sélectivité d'adsorption a aussi été observée dans des matériaux microporeux de type MOF tels que MOF-74 [102] et Cu(I)-MFU-4l [116]. Elle est en accord avec le modèle théorique simplifié décrit par l'équation 3.3 suggérant que des interactions adsorbat-adsorbant plus fortes entraînent une augmentation de la sélectivité d'adsorption [41].

III.3. Adsorption des mélanges par la zéolithe NaX

La zéolithe NaX (appelée aussi 13X) est un matériau largement employé dans l'industrie et disponible dans le commerce. Cette zéolithe riche en cations présente un fort intérêt pour le développement de procédés de séparation reposant sur l'adsorption à basse température, notamment parce que c'est celle qui possède la meilleure capacité d'adsorption pour les isotopes de l'hydrogène connue à ce jour. C'est pourquoi cette zéolithe a fait l'objet d'une attention particulière dans ce travail. Ainsi, l'adsorption de cinq mélanges H_2 + D_2 de différentes compositions initiales sur la zéolithe NaX à 77 K a été réalisée à l'aide de l'appareillage de coadsorption afin d'étudier l'influence de la composition initiale du mélange sur les capacités d'adsorption, sur les sélectivités d'adsorption et sur l'idéalité du mélange adsorbé H_2 + D_2.

III.3.1. Isothermes de coadsorption

Les isothermes d'adsorption totales des mélanges binaires sont représentées sur la figure 3.7 et sont comparées aux isothermes d'adsorption des corps purs. Il est intéressant de noter que dans le domaine de pression totale exploré, les isothermes de coadsorption sont cohérentes dans le sens où elles sont positionnées entre les isothermes d'adsorption des corps purs. La quantité totale de matière adsorbée est dépendante de la composition du mélange initial.

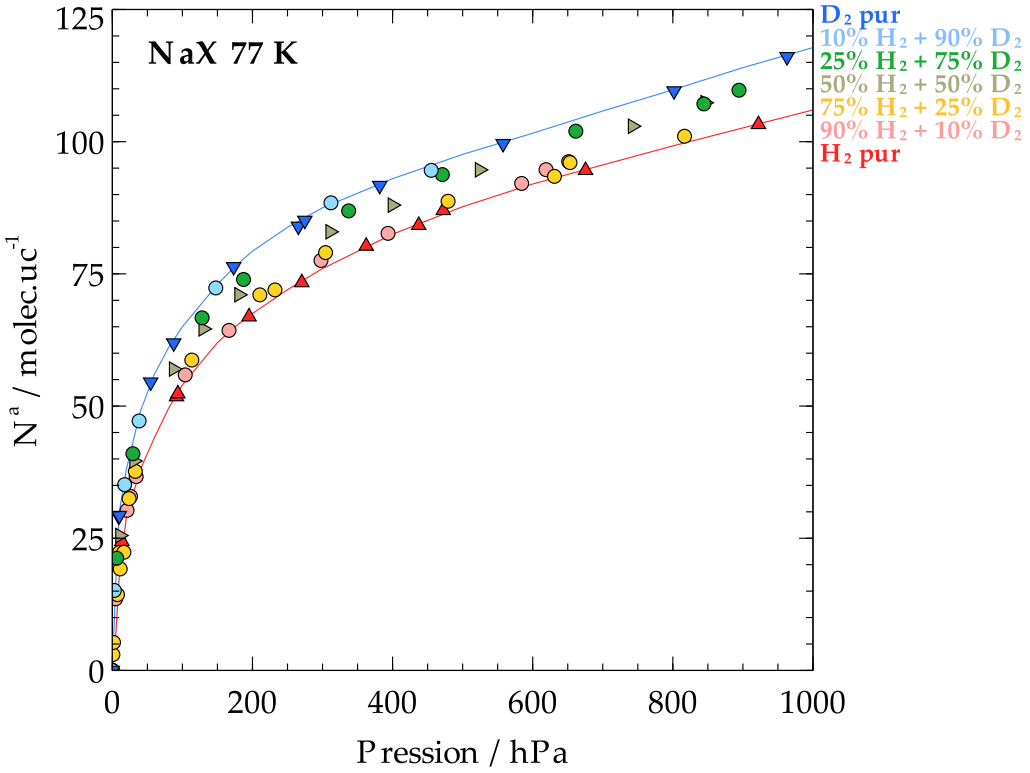


Figure 3.7 – Isothermes d'adsorption totales obtenues pour différents mélanges H_2 + D_2 de compositions initiales différentes pour la zéolithe NaX à 77 K et comparées aux isothermes d'adsorption des corps purs réalisées dans les mêmes conditions que pour les mélanges.

La figure 3.8 montre les isothermes d'adsorption partielles pour cinq mélanges H_2 + D_2 de compositions initiales différentes. Pour le mélange équimolaire (c), la quantité de deutérium adsorbée est supérieure à la quantité d'hydrogène adsorbé, ce qui signifie que le processus est favorable à l'adsorption de l'isotope le plus lourd.

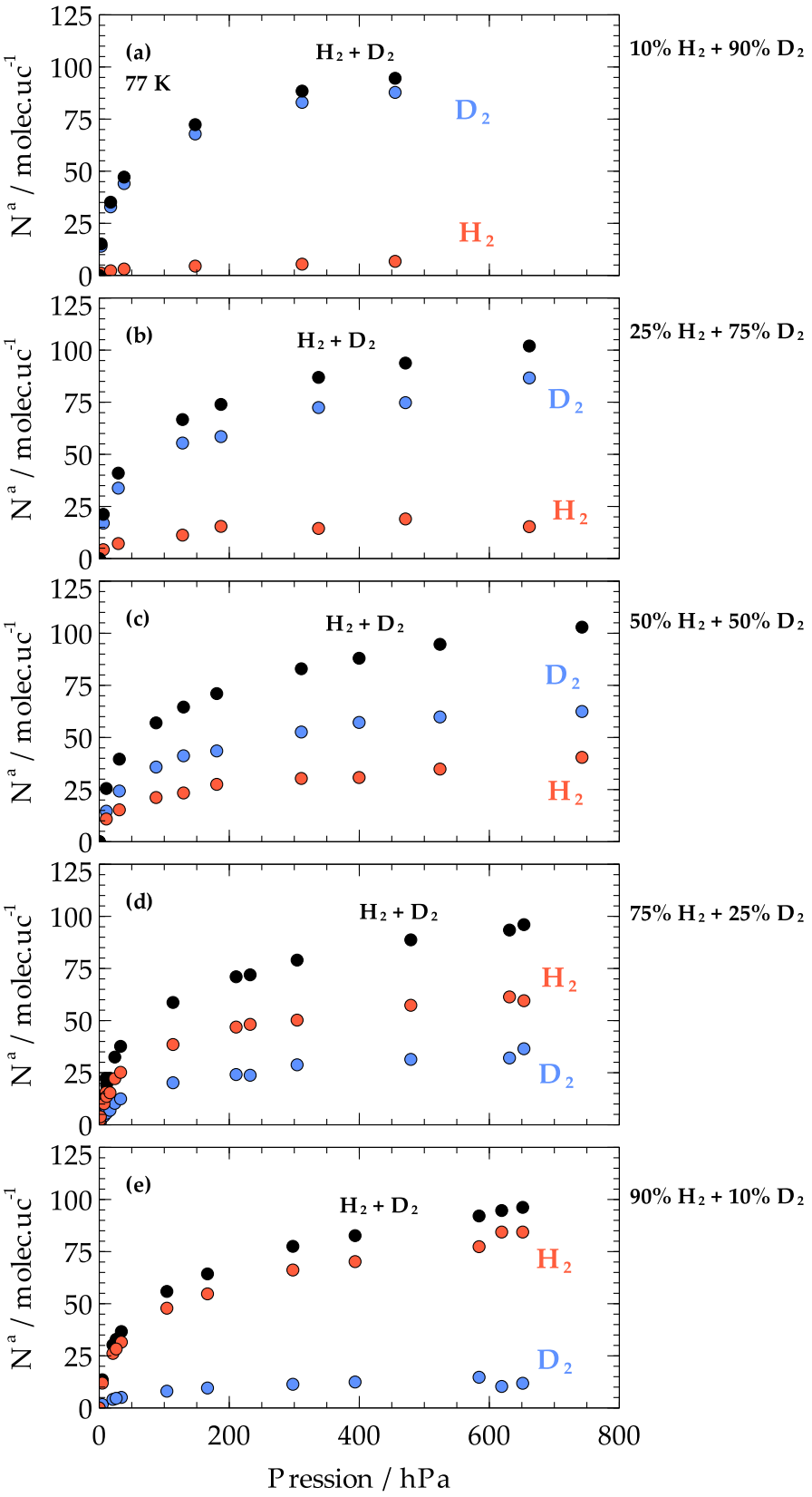


Figure 3.8 – Isothermes d'adsorption partielles déterminées pour cinq mélanges gazeux binaires H_2 + D_2 de compositions initiales différentes pour la zéolithe NaX à 77 K.

III.3.2. Effet de la composition sur la sélectivité d'adsorption

La figure 3.9 représente l'évolution de la fraction molaire du deutérium dans la phase adsorbée x_{D2} en fonction de la fraction molaire du même constituant dans la phase gazeuse y_{D2} à T et P constantes après 30 min de mise en contact gaz-solide. Quelle que soit la pression, la phase adsorbée est plus riche en deutérium que la phase gazeuse. La sélectivité de NaX est donc bien en faveur du deutérium à 77 K. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Basmadjian (1969) [8]. La symétrie de la courbe de sélectivité observée par rapport à la diagonale indiquée en pointillés bleus sur la figure 3.9 suggère que cette sélectivité est indépendante de la composition du mélange.
La phase gazeuse est d'autant plus riche en deutérium que la pression est élevée : la sélectivité envers le deutérium diminue donc quand la pression augmente, c'est-à-dire quand le remplissage de la zéolithe NaX augmente pour des temps de mise en contact gaz-solide de trente minutes.

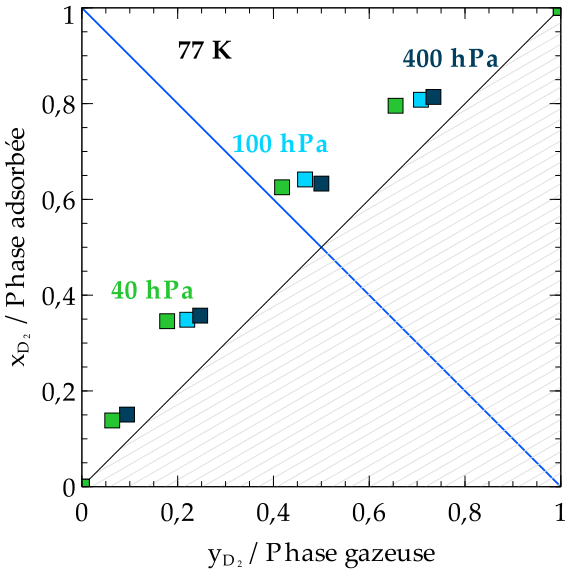


Figure 3.9 – Diagramme de sélectivité x-y obtenu pour l'adsorption de mélanges H_2 + D_2 par la zéolithe NaX à 77 K à différentes pressions données et pour un temps de mise en contact gaz-solide de 30 min.
En vert – 40 hPa, en bleu – 100 hPa, en noir – 400 hPa.

La figure 3.10 représente l'évolution de la sélectivité d'adsorption du deutérium par rapport à l'hydrogène de la zéolithe NaX en fonction de la quantité totale de matière adsorbée pour cinq mélanges $H_2 + D_2$ de compositions initiales différentes. Comme observé sur le diagramme de sélectivité x-y et pour les autres zéolithes étudiées précédemment, la sélectivité de NaX est en faveur du deutérium tout au long du remplissage avec $\alpha_{D2/H2} > 1$. Il faut remarquer aussi que pour les cinq mélanges représentés, les résultats sont les mêmes, ce qui confirme l'absence d'effet de la composition du mélange. Toutefois, comme indiqué précédemment, la sélectivité varie en fonction du remplissage. Deux domaines de remplissage sont à considérer :

- Domaine $N^a < 50$ molec.uc^{-1} :

Dans ce domaine, quelle que soit la composition initiale du mélange, la sélectivité est trouvée constante et vaut environ 2,8 ± 0,3. Cette sélectivité ne varie pas significativement lors du remplissage des supercages de la zéolithe NaX et ce jusqu'à atteindre environ une cinquantaine de molécules adsorbées par maille.

- Domaine $N^a > 50$ molec.uc^{-1} :

Dans ce domaine, la sélectivité diminue progressivement avec le remplissage jusqu'à atteindre une valeur constante. Pour un temps de mise en contact gaz-solide de trente minutes, la sélectivité de NaX pour le deutérium est alors aux environ de 1,8 ± 0,2. Le nombre de molécules pouvant être adsorbées par maille avant que la sélectivité ne commence à diminuer correspond au nombre de cations accessibles dans la zéolithe NaX (32 cations Na^+ occupent les sites II et ~18 cations Na^+ occupent les sites de type III). Ce résultat pourrait être attribué à l'existence de deux types de sites d'adsorption suggérée par la modélisation des isothermes d'adsorption à l'aide de l'isotherme de Langmuir à deux sites. Un tel comportement est surtout attribué au fait que les sélectivités d'adsorption mesurées après 30 min ne correspondent pas à l'état d'équilibre thermodynamique. La diffusion des molécules dans les micropores ralentit au fur et à mesure du remplissage de ces derniers. En effet, au début H_2 diffuse plus vite que D_2 en phase gazeuse donc il s'adsorbe d'abord en plus grande quantité. Le deutérium, qui possède une meilleure affinité d'adsorption, se substituerait ensuite progressivement à l'hydrogène adsorbé, jusqu'à l'atteinte de l'équilibre d'adsorption. Ce scénario de déplacement de l'hydrogène par le deutérium à fort remplissage est en accord avec les mesures de sélectivité effectuées à l'équilibre thermodynamique *(cf. chapitre V)*. L'influence de la cinétique de coadsorption sur la sélectivité a déjà été évoquée dans d'autres travaux récents effectués sur la zéolithe 5A où une sélectivité d'adsorption plus élevée envers le deutérium a été observée pour des durées de mise en contact gaz-solide plus longues [84].

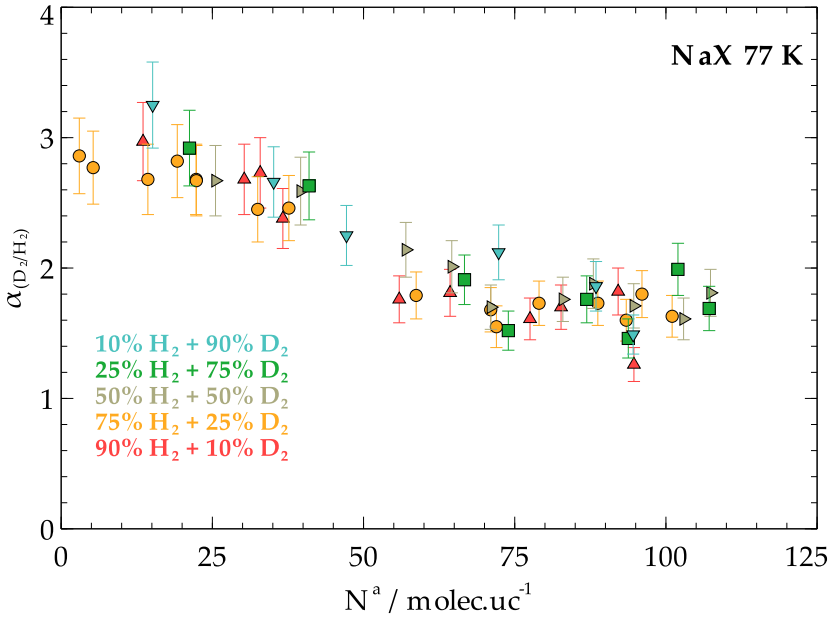


Figure 3.10 – Variation de la sélectivité d'adsorption de la zéolithe NaX pour le deutérium par rapport à l'hydrogène en fonction de la quantité totale adsorbée pour cinq mélanges H_2 + D_2 de compositions initiales différentes à 77 K et pour un temps de mise en contact gaz-solide de 30 min.

III.3.3. Conclusion sur les zéolithes FAU sodiques

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption de mélanges H_2 + D_2 par la zéolithe NaX à 77 K est sélectif en faveur du deutérium. La sélectivité obtenue après un temps de mise en contact gaz-solide court (30 min) est indépendante de la composition du mélange mais elle diminue au cours du remplissage. Deux domaines de remplissage où la sélectivité est différente ont été mis en évidence. Dans le domaine $N^a < 50$ molec.uc^{-1}, l'équilibre de coadsorption est atteint. La sélectivité vaut alors 3,2 ± 0,3 et est régie par les interactions des molécules de la phase adsorbée avec les cations accessibles des parois de la zéolithe NaX (cations en sites II et III). À fort remplissage ($N^a > 80$ molec.uc^{-1}), l'équilibre thermodynamique n'est pas encore établi au bout de 30 min. Compte-tenu du grand nombre de molécules déjà adsorbées, des problèmes diffusionnels apparaissent et la sélectivité d'adsorption est gérée par la cinétique de coadsorption. C'est pourquoi sa valeur ne vaut que 1,8 ± 0,2.

Les résultats montrent que dans les zéolithes FAU sodiques, la sélectivité d'adsorption à faible remplissage diminue en fonction du rapport Si/Al : α(NaX) = 3,2 > α(NaY) = 2,6 > α(DAY) = 1,8. Les cations jouent un rôle clef dans le processus de coadsorption. Il serait donc intéressant d'étudier le rôle de la nature du cation compensateur de charge sur la sélectivité pour cette structure de zéolithe. Pour ce faire, il a été choisi de garder la zéolithe X car dans cette structure, les cations Na^+ peuvent être facilement échangés sans modifier de manière significative la taille d'ouverture des fenêtres, ce qui n'est par exemple pas le cas avec les zéolithes A où la substitution des cations Na^+ impliquerait une trop grande modification de la taille d'ouverture des pores.

III.4. Effet de la nature du cation compensateur de charge sur la sélectivité des zéolithes FAU

III.4.1. Adsorption des corps purs

Les isothermes d'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs par les zéolithes FAU échangées à 77 K ont été déterminées sur le sorptomètre ASAP 2020. Ces isothermes sont représentées en annexe (page 144, figure B). Les constantes du modèle de Langmuir à deux sites qui donnent la meilleure modélisation des isothermes d'adsorption de chaque isotope sont reportées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 – Constantes du modèle de Langmuir à deux sites pour l'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs pour les zéolithes FAU échangées à 77 K.

Constantes du modèle de Langmuir double site		LiX	NaX	KX	MnX	MgX	CaX	BaX
D_2	K_S/ hPa^{-1}	1,8	0,20	0,06	280	260	170	0,29
	N_S / molec.uc^{-1}	19	44	60	16	12	22	69
	K_W/ hPa^{-1}	*4,0.10^{-3}*	*4,3.10^{-3}*	*4,3.10^{-3}*	*1,8.10^{-3}*	*3,7.10^{-3}*	*2,8.10^{-3}*	*2,0.10^{-3}*
	N_W / molec.uc^{-1}	*100*	*92*	*65*	*90*	*88*	*93*	*68*
H_2	K_S/ hPa^{-1}	0,9	0,10	0,035	87	73	62	0,15
	N_S / molec.uc^{-1}	15	38	51	15	12	22	66
	K_W/ hPa^{-1}	*3,0.10^{-3}*	*3,4.10^{-3}*	*3,5.10^{-3}*	*1,7.10^{-3}*	*3,2.10^{-3}*	*4,0.10^{-3}*	*2,0.10^{-3}*
	N_W / molec.uc^{-1}	*0,76*	*1,02*	*1,38*	*0,67*	*0,72*	*1,00*	*1,35*
Rayon cationique / Å		*0,76*	*1,02*	*1,38*	*0,67*	*0,72*	*1,00*	*1,35*

Il apparait que la taille et la charge des cations influencent à la fois les capacités d'adsorption (N_S et N_W) et l'affinité d'adsorption de la zéolithe (reliées à K_S et K_W) vis-à-vis des molécules d'hydrogène et de deutérium.

Les capacités d'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs des zéolithes contenant des cations divalents ayant un rayon inférieur ou égal à 1 Å (MgX, CaX et MnX) sont significativement plus faibles que pour NaX. Cette différence provient essentiellement d'un nombre plus faible de sites forts N_S, les nombres de sites faibles N_W étant proches. Cet effet peut être attribué à deux propriétés spécifiques de ces zéolithes :

- Elles contiennent moins de cations accessibles que NaX : une trentaine de cations divalents M^{2+} qui occupent uniquement les sites II de la zéolithe, contre ~54 pour les cations monovalents M^+ (32 dans les sites II et 22 dans les III) ;
- Dans le cas de petits cations, le phénomène d'écrantage créé par les atomes d'oxygène présents dans la structure de la zéolithe est peut-être plus prononcé que pour des cations plus gros. Ce second effet est confirmé par l'augmentation significative du nombre de sites « forts » disponibles pour Ba^{2+} qui est un cation de plus grande taille que les autres cations divalents et qui est de ce fait plus accessible car il est plus localisé vers le centre des supercages que les autres cations (Ba^{2+} est positionné à 0,112 nm des anneaux à 6 oxygènes contre 0,048 nm pour Mg^{2+}[117]). Le

même effet de taille du cation sur les interactions adsorbat-adsorbant a été observé pour l'adsorption des xylènes sur les zéolithes KY et BaY [26].

La variation de la constante de Langmuir associée aux sites forts K_S avec la nature du cation est beaucoup plus marquée que celle du nombre de sites disponibles. Cet effet est particulièrement prononcé quand les zéolithes échangées avec des cations monovalents sont comparées avec celles échangées avec des cations divalents. Par exemple, le remplacement de Na^+ par Mg^{2+} entraîne une augmentation de plus de trois ordres de grandeur de la constante de Langmuir K_S. Cette augmentation indique que l'affinité d'adsorption est beaucoup plus forte sur MgX que sur NaX. Cela se traduit d'ailleurs par l'apparition sur l'isotherme d'adsorption d'un plateau à faible remplissage qui correspond à la saturation des sites dits « forts » qui sont quatre fois moins nombreux que dans la zéolithe NaX. La figure 3.11 représente les isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène purs par les zéolithes MgX et NaX à 77 K. Pour la zéolithe MgX, le palier observé entre 0,1 et 1 hPa correspond à la saturation des sites « forts ». Un tel palier n'est pas observé sur la zéolithe NaX. Il est à noter que cet effet de la taille des cations sur la force d'interaction adsorbat-adsorbant a été observé pour l'adsorption de H_2 sur des zéolithes LSX échangées avec des métaux alcalins et il a été attribué à l'interaction charge cationique-dipôle induit renforcée grâce à des distances cation-molécules réduites [118].

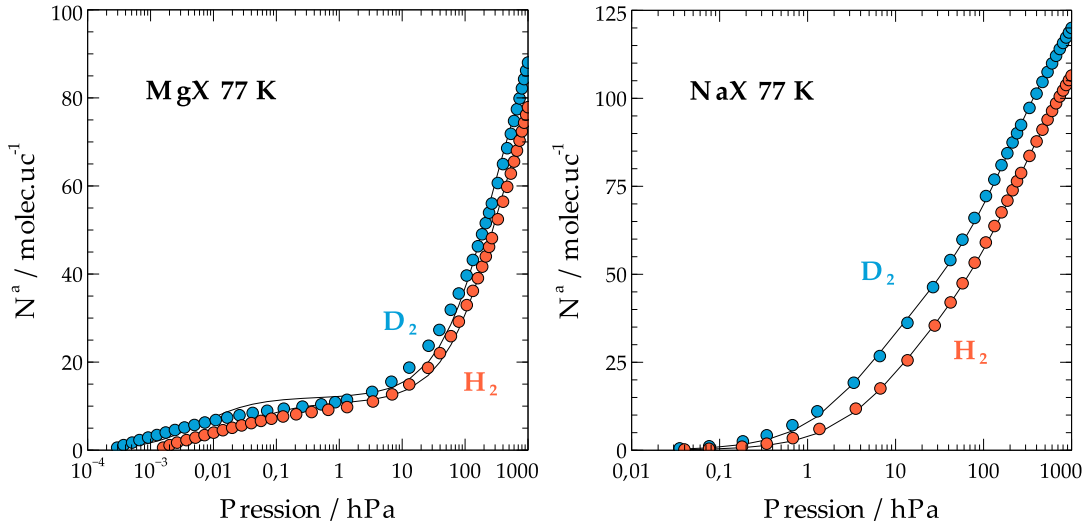


Figure 3.11 – Isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène purs par la zéolithes MgX et NaX à 77 K. Les lignes continues représentent les ajustements obtenus par le modèle de Langmuir à deux sites.

III.4.2. Adsorption des mélanges

L'adsorption d'un mélange $H_2 + D_2$ de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 a été réalisée à 77 K sur les zéolithes FAU échangées à l'aide de l'appareil de coadsorption. Le temps de mise en contact gaz-solide était de 30 min.

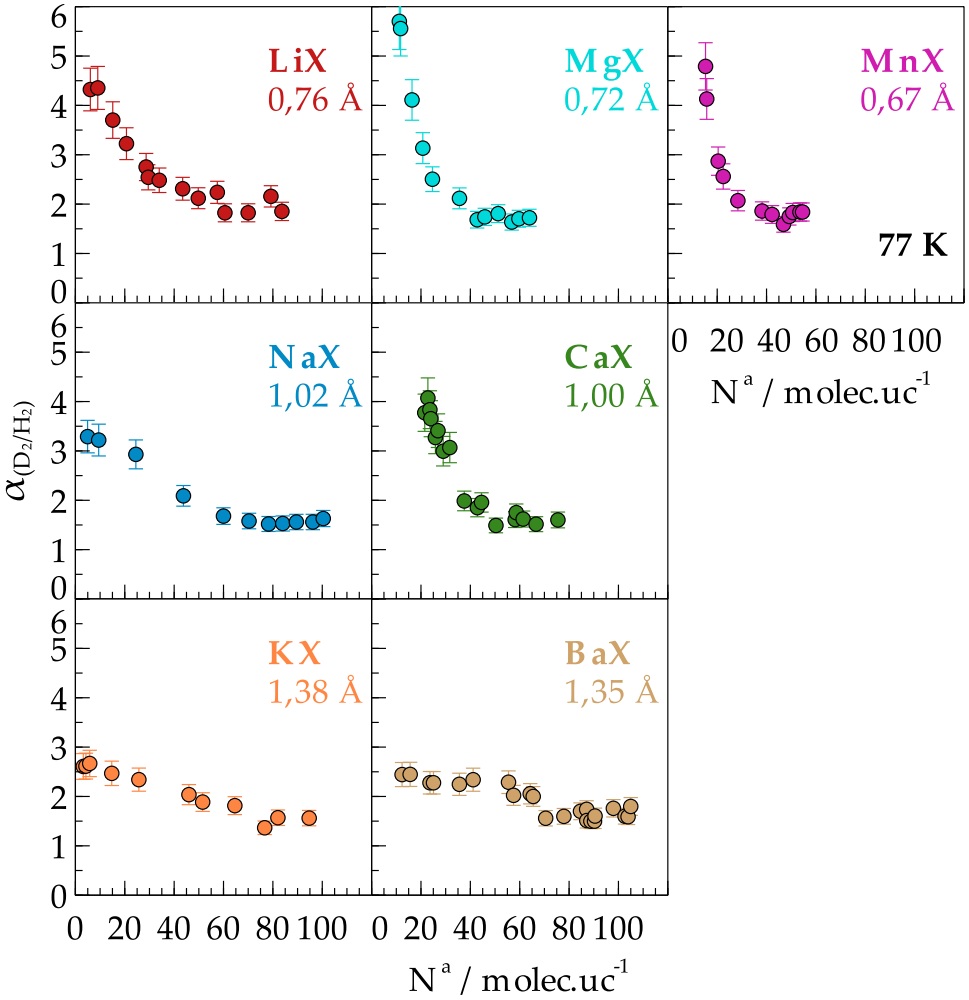


Figure 3.12 – Variation de la sélectivité d'adsorption des zéolithes FAU échangées pour le deutérium par rapport à l'hydrogène en fonction de la quantité totale adsorbée pour un mélange de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 à 77 K et pour un temps de mise en contact gaz-solide de 30 min.

La figure 3.12 représente la variation de la sélectivité en fonction du remplissage pour les sept zéolithes FAU échangées, à 77 K. Il apparait que la nature du cation compensateur de charge joue un rôle important sur la sélectivité d'adsorption. La tendance observée est cependant similaire pour tous les cations : la sélectivité est élevée à faible remplissage puis elle diminue rapidement avec l'augmentation du nombre de molécules adsorbées suite aux effets cinétiques. À fort remplissage, toutes les valeurs de sélectivité obtenues sont comprises entre 1,5 ± 0,2 et 1,8 ± 0,2. En revanche, les sélectivités maximales déterminées à faible remplissage pour chaque zéolithe varient de manière significative, de 2,4 ± 0,2 pour KX jusqu'à 5,7 ± 0,5 pour MgX. Cette augmentation peut être corrélée avec le rayon cationique, comme représenté sur la figure 3.13.

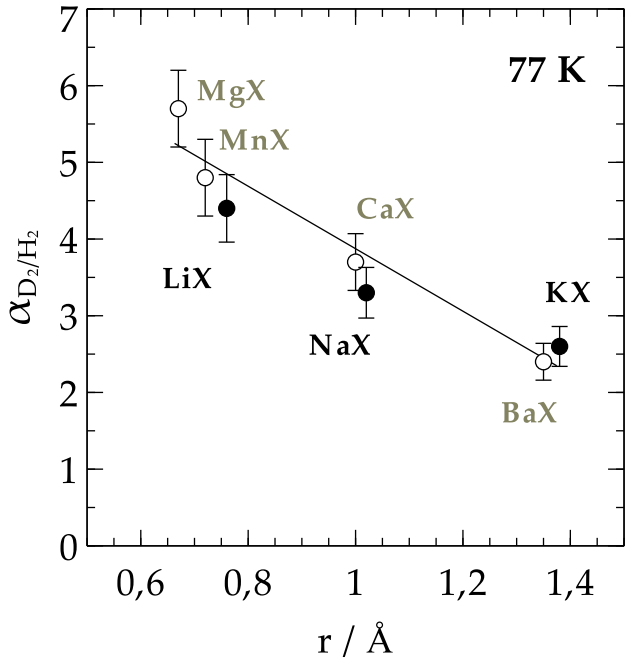


Figure 3.13 – Corrélation entre la sélectivité d'adsorption α(D_2/H_2) maximale et le rayon cationique. La ligne continue est un ajustement par régression linéaire effectué pour tous les points. Symboles pleins – cations monovalents, symboles vides – cations divalents.

Les valeurs de sélectivité élevées observées pour les cations ayant un rayon inférieur ou égal à 1 Å peuvent ici être attribuées au renforcement des interactions adsorbat-adsorbant : la force des interactions spécifiques et non spécifiques est proportionnelle à $1/r^n$ (avec r la distance entre le cation et la molécule adsorbée, n dépendant du type d'interaction) [56]. La diminution du rayon cationique induit une distance cation-molécule plus petite et donc des interactions plus fortes. L'amélioration des interactions adsorbat-adsorbant accroît la différence entre les énergies fondamentales $E_0(D_2)$ et $E_0(H_2)$, conduisant ainsi à une plus grande sélectivité comme le suggère le modèle de tamisage quantique simplifié de Wang [41].

Il est à noter que la charge du cation compensateur de charge n'est pas un paramètre déterminant de la sélectivité à faible remplissage comme il aurait pu être attendu. Par exemple, KX et BaX ont la même sélectivité malgré une différence de charge entre K^+ et Ba^{2+}. Un effet similaire est observé pour Na^+ et Ca^{2+}, malgré le fait que pour CaX la constante de Langmuir est plus élevée d'un facteur 750 (tableau 3.4) traduisant des interactions adsorbat-adsorbant bien plus fortes dans CaX. Le faible impact de la charge du cation sur la sélectivité est probablement dû à la différence de distribution des cations M^+ et M^{2+} dans la charpente de la zéolithe X. Les cations monovalents occupent les sites III et II, alors que les cations divalents sont habituellement localisés uniquement sur les sites II [119]. Le nombre plus important de cations M^+ et leur position sur les sites III plus accessibles pourrait compenser leur charge plus faible et ainsi conférer une sélectivité similaire à celle observée pour des zéolithes contenant des cations divalents de taille comparable. Les localisations des différents sites cationiques dans la structure FAU sont rappelées sur la figure 3.14.

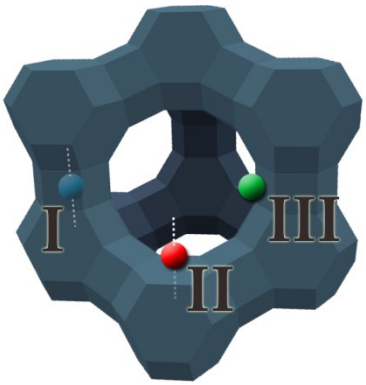


Figure 3.14 – Localisation des différents sites cationiques dans la structure FAU.

Ce résultat, qui peut également être obtenu avec d'autres types de matériaux adsorbants, suggère que pour obtenir une forte sélectivité d'adsorption D_2/H_2, non seulement la force d'interaction doit être prise en compte mais aussi le nombre et l'accessibilité des sites d'adsorption.

III.4.3. Comparaison entre les données de coadsorption et l'IAST

Les résultats de sélectivité obtenus pour les zéolithes FAU échangées à partir des mesures de coadsorption à 77 K ont été comparés aux résultats prédits à l'aide de la théorie IAST à partir des isothermes d'adsorption des corps purs déterminées sur le sorptomètre ASAP 2020 (figure 3.15). Cette comparaison est faite uniquement pour les faibles remplissages ($N^a < 20$ molec.uc^{-1}), domaine où le temps de contact gaz-solide de 30 min utilisé est suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique de coadsorption. Il apparaît que pour tous les matériaux étudiés, la théorie IAST permet de prédire correctement le comportement général de la sélectivité à faible remplissage. La sélectivité calculée à partir de la théorie IAST augmente de la même manière que la sélectivité déterminée expérimentalement avec la diminution du rayon cationique. L'accord entre les résultats de coadsorption et la théorie IAST n'est cependant pas quantitatif : par rapport aux résultats expérimentaux, la sélectivité obtenue à partir des isothermes d'adsorption des corps purs à l'aide de la théorie IAST à faible remplissage est toujours légèrement inférieure (déviation d'environ 10%). Néanmoins il est conclu que malgré une précision absolue limitée, l'IAST permet de prédire l'évolution de la sélectivité d'adsorption des matériaux zéolithiques en fonction de leur composition chimique et peut donc constituer un outil efficace lors de la recherche de nouveaux matériaux adsorbants, tout du moins qualitativement.

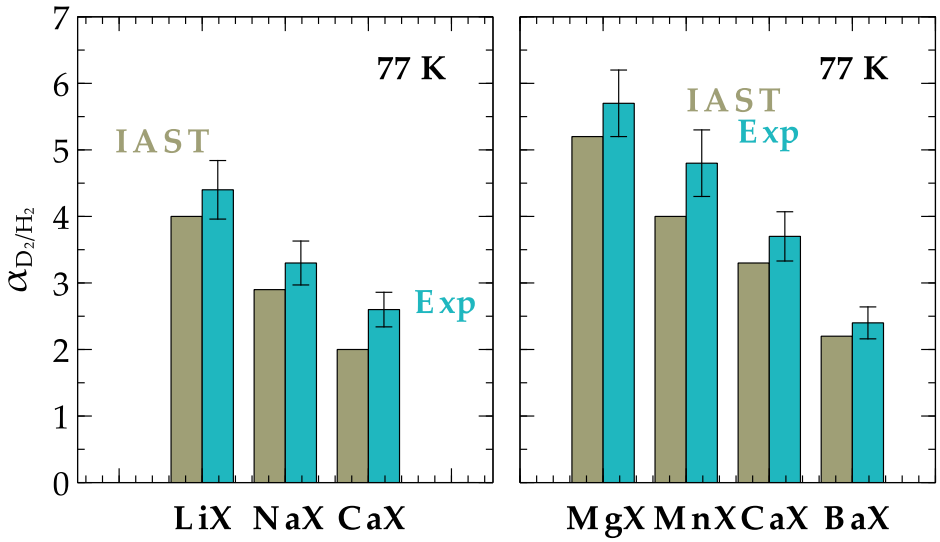


Figure 3.15 – Comparaison entre les sélectivités d'adsorption α(D_2/H_2) mesurées à partir des expériences de coadsorption et celles calculées à partir des prédictions IAST à faible remplissage.

III.4.4. Conclusion sur le rôle du cation dans les zéolithes FAU

Au vu de ces résultats, plusieurs conclusions pratiques peuvent être formulées concernant les zéolithes FAU cationiques.
Tout d'abord, la nature du cation compensateur de charge joue un rôle clef dans l'adsorption sélective de l'hydrogène et du deutérium à faible remplissage et à 77 K. La sélectivité d'adsorption du deutérium vis-à-vis de l'hydrogène des zéolithes Na-FAU peut être renforcée en échangeant les cations sodium par d'autres cations comme le magnésium par exemple. Toutefois, il semble difficile de pouvoir améliorer davantage cette sélectivité par échange cationique. Il pourrait être suggéré d'utiliser d'autres cations M^{2+} encore plus petits que Mg^{2+}. Cette approche ne semble néanmoins pas prometteuse car il a été montré que la sélectivité obtenue avec la zéolithe MnX est plus faible qu'avec la zéolithe MgX. L'écrantage des cations causé par les atomes d'oxygène ou la présence d'espèces extra-charpente introduites durant l'échange cationique (par exemple $Mn(OH)^+$) pourraient être tenus responsables de cet effet.

Ensuite, il apparait que la sélectivité observée à fort remplissage après 30 min de mise en contact gaz-solide est faible pour tous les matériaux étudiés. Il faut rappeler que dans ces conditions, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Si le temps de mise en contact gaz-solide est augmenté, des sélectivités d'adsorption plus élevées peuvent être attendues suite à la substitution progressive de l'hydrogène par le deutérium au sein de la phase adsorbée.

Enfin, parmi les zéolithes étudiées, c'est la zéolithe MgX qui présente la meilleure sélectivité d'adsorption à faible remplissage dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire en mode statique et en système fermé. Bien que cette sélectivité élevée ne se manifeste qu'à faible remplissage, il est possible qu'elle ait aussi une influence sur

l'efficacité de la séparation dans des conditions dynamiques sous flux en système ouvert (courbes de perçage) où la zéolithe travaille à fort remplissage. Pour vérifier cette hypothèse, il a été jugé pertinent de tester cette zéolithe dans les unités pilotes de séparation du centre CEA de Valduc (cf. chapitre IV).

III.5. Adsorption des isotopes de l'hydrogène par les zéolithes LTA

Les premières expériences effectuées sur les zéolithes FAU montrent que la sélectivité dépend en partie des cations compensateurs de charge présents sur les parois interagissant avec les molécules localisées dans les micropores. Ces zéolithes possèdent des larges pores quasi sphériques et le diamètre d'ouverture n'est pas sensiblement affecté par la nature des cations présents. Dans le but de vérifier si la sélectivité peut être augmentée en travaillant avec des pores de même géométrie mais d'ouvertures plus petites et modulables selon la nature des cations présents, l'adsorption des isotopes de l'hydrogène a été étudiée sur des zéolithes de structure LTA, en commençant par la zéolithe NaA (appellation commerciale 4A). Le rapport Si/Al dans ces zéolithes vaut 1 : les zéolithes LTA sont très riches en cations compensateurs de charge.

III.5.1. Étude de la zéolithe NaA – Isothermes d'adsorption des corps purs

Les isothermes d'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs par la zéolithe NaA à 77 K ont été déterminées à l'aide du sorptomètre ASAP 2020 et sont représentées sur la figure 3.16. Comme pour les zéolithes FAU, elles sont de type I et réversibles dans le domaine de pression exploré. Les isothermes d'adsorption des corps purs pour les zéolithes LTA échangées sont présentées en annexe (page 145, figure C).

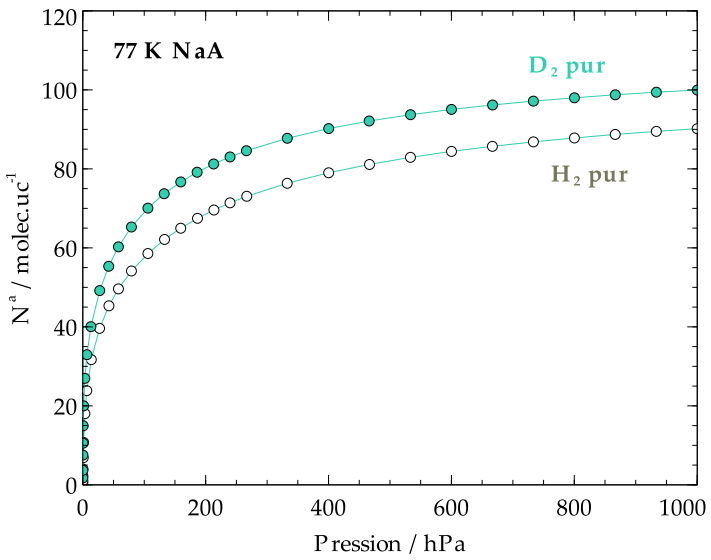


Figure 3.16 - Isothermes d'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs par la zéolithe NaA à 77 K. Symboles pleins – D_2 pur, symboles vides – H_2 pur. Les lignes continuessont des guides pour les yeux.

La figure 3.17 représente la comparaison des isothermes d'adsorption du deutérium pur par les zéolithes NaX et NaA à 77 K.

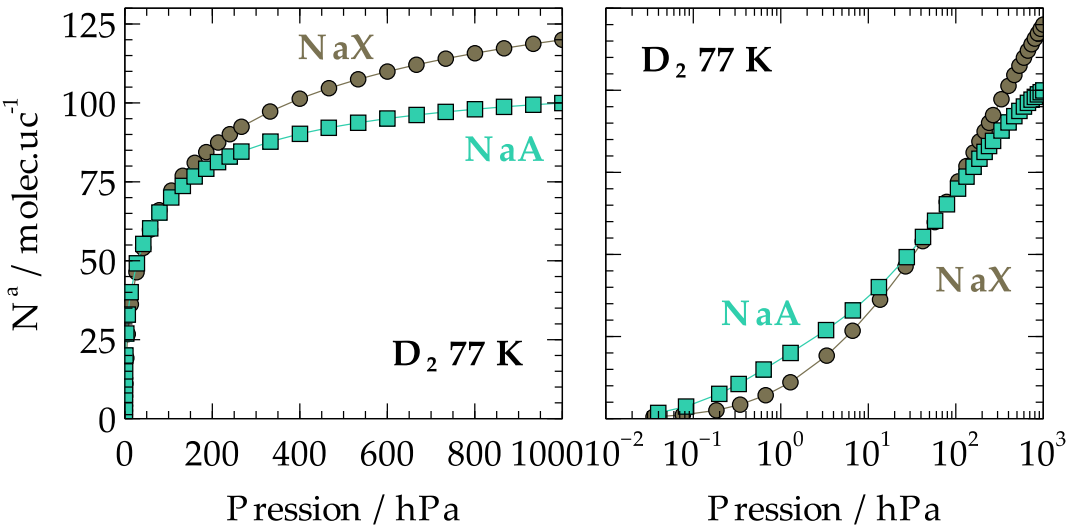


Figure 3.17 – Isothermes d'adsorption du deutérium pur par les zéolithes NaA (en bleu) et NaX (en brun) à 77 K. Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

La capacité d'adsorption totale à 1000 hPa est plus faible pour la zéolithe NaA. Cependant, l'affinité d'adsorption à faible remplissage est plus élevée que pour la zéolithe NaX. Cette faible différence d'affinité est attribuée aux effets de taille de pore, le diamètre d'ouverture des cages α de la zéolithe NaA étant plus réduit que celui de la zéolithe NaX. Il est aussi dû aux effets de localisation des cations dans la structure : dans la zéolithe NaA, les cations Na^+ localisés dans les fenêtres octogonales (sites II) sont susceptibles d'interagir fortement avec les molécules de la phase adsorbée. La figure 3.18 et le tableau 3.5 rappellent les différents sites cationiques dans la zéolithe LTA et la distribution des cations dans les pseudo-mailles pour les différentes zéolithes LTA étudiées.

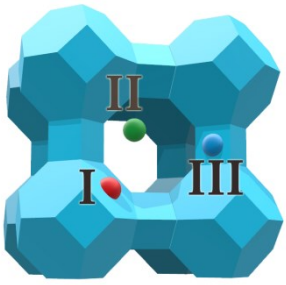


Figure 3.18 – Localisation des différents sites cationiques dans la structure LTA.

Tableau 3.5 – Distribution des cations dans les cages α des zéolithes LTA échangées et déshydratées [56][120][60][70].

Zéolithe	Distribution des cations		
	Sites I	*Sites II*	*Sites III*
NaA (4A)	8 Na^+	3 Na^+	1 Na^+
NaCaA (5A)	4 Na^+ 4 Ca^{2+}	-	-
CaA	5 Ca^{2+}	1 Ca^{2+}	-
SrA	5 Sr^{2+}	1 Sr^{2+}	-
PbA	5 Pb^{2+}	1 Pb^{2+}	-

III.5.2. Influence de la nature du cation sur la sélectivité à faible remplissage dans les zéolithes LTA échangées

L'adsorption d'un mélange de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 par les zéolithes NaA, CaNaA, CaA, SrA et PbA à 77 K a été étudiée à l'aide de l'appareillage de coadsorption (temps de mise en contact gaz solide de 30 minutes). Les sélectivités d'adsorption obtenues à faible remplissage sont représentées sur la figure 3.19. Dans le cas des zéolithes NaA et CaA, elles sont comparées aux sélectivités d'adsorption déterminées pour les zéolithes NaX et CaX et dans des conditions identiques.

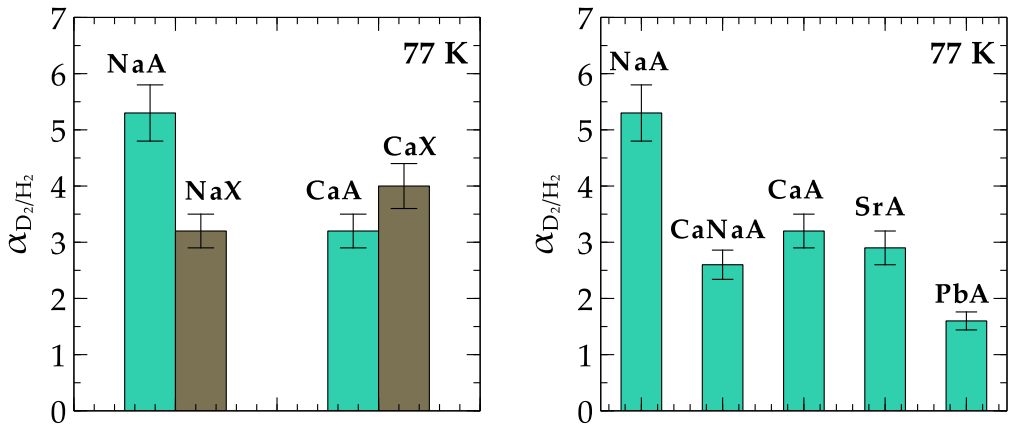


Figure 3.19 – Sélectivités d'adsorption déterminées à faible remplissage pour l'adsorption d'un mélange de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 par les zéolithes LTA à 77 K et pour un temps de mise en équilibre de trente minutes. À gauche – comparaison entre les structures LTA et FAU pour des zéolithes contenant les mêmes cations compensateurs de charge. À droite – sélectivités maximales obtenues à faible remplissage pour des zéolithes LTA échangées avec des cations divalents et comparées à la zéolithe NaA.

La sélectivité d'adsorption de la zéolithe NaA (5,2 ± 0,5) est significativement supérieure à celle obtenue pour la zéolithe NaX (3,2 ± 0,3). Ceci est attribué au fait que la taille d'ouverture des pores est plus petite car les cations Na^+ occupent les sites II localisés dans les fenêtres à huit oxygènes. Ces cations étant plus accessibles que dans la structure FAU, les molécules adsorbées peuvent interagir plus fortement avec eux.

Lorsque les cations Na^+ sont échangés par des cations divalents (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}), les sites II deviennent vacants [60] ou ne sont plus occupés que par un cation [56].

L'augmentation du diamètre d'ouverture (~0,5 nm) et l'absence de cations exposés dans les fenêtres conduisent alors à une diminution de la sélectivité d'adsorption. La sélectivité d'adsorption de la zéolithe CaA devient ainsi plus faible (3,2 ± 0,3) que celle de la zéolithe NaA, alors que l'effet inverse était observé pour les zéolithes FAU. La distribution des cations semble donc jouer un rôle sur la sélectivité d'adsorption.

III.5.3. Conclusions sur le rôle des cations dans les zéolithes LTA

Les résultats obtenus pour les zéolithes LTA échangées avec des cations divalents (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}) montrent que l'influence de la nature du cation sur la sélectivité d'adsorption à faible remplissage et à 77 K est beaucoup plus faible que dans le cas des zéolithes FAU. Ceci est attribué à la différence de localisation des cations dans ces deux charpentes. En revanche, la comparaison des zéolithes NaA et NaX montre que la localisation des cations Na^{+} dans les fenêtres d'accès aux cages α de la zéolithe NaA conduit à une augmentation significative de la sélectivité d'adsorption en réduisant le diamètre de la fenêtre et en renforçant les interactions adsorbat-adsorbant.

CHAPITRE IV

TESTS DE LA ZÉOLITHE MgX DANS DES UNITÉS PILOTES DE SÉPARATION

IV.1. Introduction et contexte

La mise en œuvre des trois isotopes de l'hydrogène sous forme gazeuse au centre CEA de Valduc génère des effluents résiduels contenant des espèces tritiées. Ces effluents gazeux faiblement tritiés, actuellement considérés comme des déchets, sont entreposés sous forme d'hydrures. Le développement d'un procédé de décontamination poussée doit permettre de les retraiter afin d'en réduire le volume.

Le procédé actuellement en cours de développement au centre CEA de Valduc repose sur la séparation par **chromatographie sur colonne remplie**. Cette technique consiste à éluer le gaz dans une colonne contenant un matériau adsorbant (le plus souvent mis en forme). Les constituants du mélange gazeux pénètrent alors dans les pores du matériau. Lors de leur diffusion à travers la colonne, les molécules de la phase gazeuse vont s'échanger très rapidement et très fréquemment avec les molécules de la phase adsorbée. Dès lors qu'un des constituants du mélange est adsorbé préférentiellement (comme c'est le cas pour les isotopes les plus lourds de l'hydrogène), celui-ci aura tendance à demeurer plus longtemps adsorbé dans le matériau par rapport aux autres. La composition du front du mélange gazeux progressant le long de la colonne à travers l'adsorbant va alors être modifiée : la rétention préférentielle des isotopes les plus lourds au sein du matériau induit une baisse de leur diffusivité par rapport à l'hydrogène qui dans un cas idéal peut sortir de la colonne en étant seul dans sa phase au moment du **perçage**. Selon la capacité d'adsorption et de séparation du lit d'adsorbant et en connaissant les volumes de perçage des différents constituants du mélange gazeux, il est alors possible de récupérer un volume de gaz exempt de toute espèce tritiée. La fraction de gaz ainsi obtenue est décontaminée.

Deux procédés pilotes de chromatographie frontale sont employés au centre CEA de Valduc pour l'étude des propriétés de séparation des zéolithes dans des conditions dynamiques. Une première unité permet de travailler sur des mélanges inactifs H_2 + D_2 à des températures comprises entre 40 et 77 K, tandis que la seconde permet de réaliser la séparation sur des mélanges actifs hydrogène-deutérium-tritium à la température de l'azote liquide (77 K).

Les résultats de sélectivité d'adsorption obtenus sur la zéolithe MgX ont été considérés comme prometteurs pour ces applications de séparation des isotopes de l'hydrogène. Ce matériau a donc été sélectionné comme candidat pour effectuer des expériences de séparation sur les unités pilotes, ceci afin d'étudier non seulement la séparation de mélanges gazeux binaires H_2 + D_2 dans des conditions dynamiques mais également la séparation de mélanges gazeux tritiés.

IV.2. Matériaux et procédés de séparation

IV.2.1. Préparation du matériau adsorbant

La zéolithe référencée dans ce travail MgX-CEA a été préparée à partir d'une zéolithe commerciale 13X par échange cationique. La zéolithe NaX (ou 13X) est une zéolithe Nitroxy® 5B fournie par la société *CECA* et mise en forme (billes de diamètre 0,6 mm) avec un liant argileux zéolithisé. Elle est référencée NaX-CEA.

L'échange cationique a été réalisé à 70°C (343 K) sur trois échantillons de 100 g de zéolithe dans 1 L d'une solution aqueuse de concentration 1 $mol.L^{-1}$ de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2$ (solubilité dans l'eau à 25°C, 1250 $g.L^{-1}$). Entre six et dix échanges de 8 à 15 h ont été réalisés successivement afin d'obtenir un échange significatif. À l'issue du dernier échange, les zéolithes ont été filtrées et lavées abondamment à l'eau distillée puis étuvées 72 h afin d'être séchées.

Les isothermes d'adsorption des corps purs ont été déterminées sur le sorptomètre ASAP 2020 et des mesures de sélectivité d'adsorption ont été effectuées à l'aide de l'appareil de coadsorption. Ces mesures sont comparées aux résultats obtenus pour la zéolithe MgX obtenue par échange cationique de la zéolithe NaX non mise en forme dans des conditions identiques (figure 4.1). La reproductibilité des résultats est excellente.

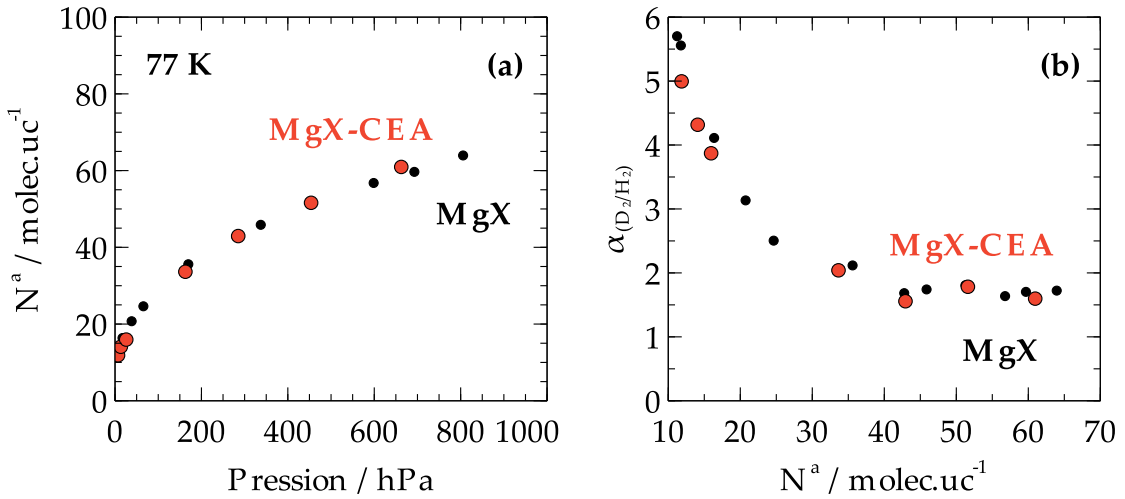


Figure 4.1 – À gauche, isotherme d'adsorption d'un mélange binaire de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 par la zéolithe MgX-CEA et comparée à l'isotherme obtenue dans des conditions identiques pour la zéolithe MgX non mise en forme (en noir). À droite, sélectivité d'adsorption déterminée pour un temps de mise en contact gaz-solide de 30 min.

IV.2.2. Fluides adsorbables

Les bouteilles de mélange gazeux binaires H_2 + D_2 sont fournies par la société *Messer*. Le tableau 4.1 résume les compositions des mélanges utilisés :

Tableau 4.1 – Composition des mélanges gazeux utilisés pour les expériences de séparation H_2-D_2 et HDT.

	Composition du mélange
Bouteille de mélange H_2+D_2 *Messer*	H_2 = 99,5% ± 0,2% D_2 = 0,5% ± 0,2%
Réservoir hydrures	H = 79,3% ± 1,7% D = 19,9% ± 0,4% T = 0,56% ± 0,02%

IV.2.3. Procédés de séparation

i. Principe

Les deux unités pilotes de chromatographie employées au centre CEA de Valduc pour l'étude de la séparation isotopique reposent sur le même principe. L'adsorption des isotopes de l'hydrogène est réalisée en mode dynamique selon la technique de **chromatographie frontale** en phase gazeuse sur adsorbant en lit fixe (figure 4.2). Un flux gazeux de concentration C_0 en entrée de colonne est envoyé de façon continue sur l'adsorbant. Lors des premiers instants de l'adsorption, les gaz sont entièrement adsorbés et la concentration en sortie de colonne C_S est nulle. La phase gazeuse est analysée en continu de manière qualitative en sortie de colonne soit par **spectrométrie de masse** soit à l'aide d'une **chambre d'ionisation** détectant les espèces tritiées. Des

prélèvements en éprouvette peuvent également être effectués pour l'analyse quantitative sur des outils analytiques dédiés.
Le moment où les premières molécules de gaz sont détectées en sortie de colonne correspond au **perçage**. La concentration de percée (C_P) est définie en prenant en considération l'erreur sur la mesure où les limites de détection des techniques d'analyse. La concentration en sortie de colonne augmente alors jusqu'à atteindre la concentration d'entrée ($C_S = C_0$). Le lit d'adsorbant est alors dit saturé.

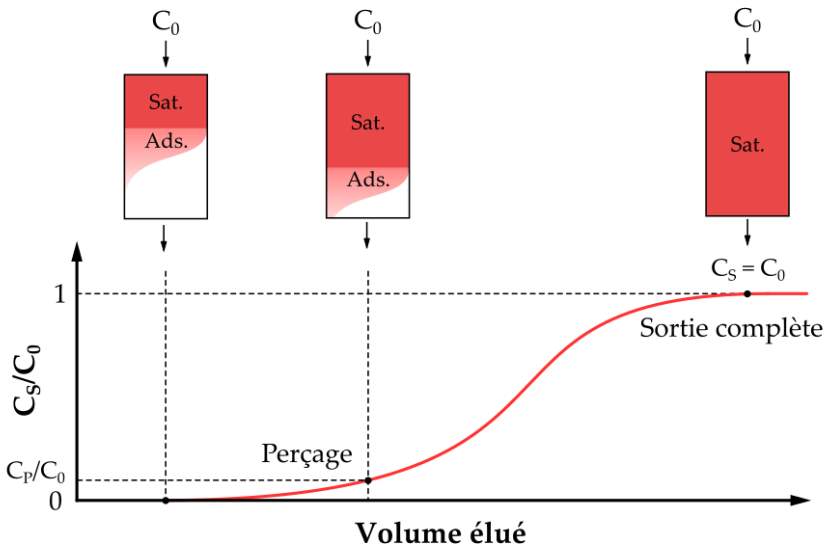


Figure 4.2 – Principe d'un front de percée obtenu sur un banc d'adsorption par chromatographie frontale sur lit d'adsorbant en lit fixe.

Les quantités adsorbées et désorbées d'un constituant k peuvent être déterminées à partir des fronts de percée, selon la relation 4.1 :

$$Q_k^a = d \int_0^\infty \left(1 - \frac{C_{k,S}}{C_{k,0}}\right) dt \qquad (4.1)$$

avec d le débit de gaz et $C_{k,0}$et$C_{k,S}$les concentrations du constituant k en entrée et en sortie de colonne respectivement.

ii. Unité pilote pour la séparation H_2-D_2

La figure 4.3 représente le schéma de principe du banc de chromatographie employé pour l'étude de la séparation H_2-D_2. Ce procédé de séparation H_2-D_2 comprend :

- Deux lignes d'arrivée de gaz permettant d'alimenter l'intégralité du banc en H_2 ou D_2 purs à partir de bouteilles de gaz stockées en extérieur dans un local spécifique et une arrivée de gaz permettant l'alimentation du banc en un mélange H_2 + D_2 de composition connue et contenu en bouteille. Ces lignes n'ont pas de dispositif de séchage ;

- Une capacité de volume calibré employée pour la détermination des isothermes d'adsorption de corps purs ;
- Une colonne en acier inoxydable qui va contenir le matériau adsorbant mis en forme à étudier (100-200 g). C'est dans cette colonne qu'est réalisée l'adsorption. La colonne, placée sous cloche et sous vide secondaire, peut être refroidie jusqu'à la température de 20 K à l'aide d'un cryocompresseur à hélium fourni par la société *Leybold* ;
- Un débitmètre situé en amont de la colonne remplie permettant de délivrer un flux de gaz constant tout au long des expériences de séparation ;
- Une ligne de vide reliée à la totalité du banc. Ce circuit est composé d'une pompe à spirale sèche (SCROLLVAC de la société *Leybold*) capable de réaliser un vide primaire ($P \approx 10^{-1}$ hPa) et d'une pompe turbomoléculaire pour le vide secondaire ($P < 10^{-5}$hPa) ;
- Un spectromètre de masse quadripolaire fourni par la société *Leybold* relié au banc de séparation en sortie de colonne par une vanne micrométrique. Ce spectromètre assure le suivi qualitatif des gaz traversant la colonne lors des expériences de séparation mais également celui des gaz désorbés lors de la remise à température ambiante de la colonne remplie ;
- Un ordinateur équipé de logiciels dédiés permettant d'enregistrer le signal du spectromètre de masse ainsi que les pressions et températures relevées par les capteurs de pression et sondes placés en amont et en aval de la colonne remplie ;
- Un régulateur de pression situé en aval de la colonne permettant de maintenir une pression de consigne fixe lors des expériences de séparation. Cette pression de consigne est appelée la pression de travail (P_W) ;
- Deux capacités de 100 L et une capacité de 50 L employées pour la mise en sécurité du procédé ainsi que la récupération et le stockage des gaz en sortie de colonne lors des expériences de séparation H_2-D_2 ;
- Sept éprouvettes étanches en acier inoxydable reliées au banc et pouvant être ouvertes pour prélever un échantillon par détente de la phase gazeuse. Les éprouvettes peuvent ensuite être transférées vers un banc d'analyse dédié où la composition des échantillons gazeux sera déterminée quantitativement.

- **Détermination des quantités de D_2 et H_2purs adsorbées à temps de contact court**

Le banc de séparation H_2-D_2 permet également de déterminer les quantités d'hydrogène et de deutérium purs adsorbées à des températures comprises entre 40 K et 100 K par **manométrie** pour des durées de mise en contact gaz-solide courtes.

- La capacité isotherme est remplie d'hydrogène ou de deutérium pur. Une électrovanne pilotée par un logiciel dédié permet de contrôler la pression initiale avant détente.
- Après stabilisation (30 secondes), le gaz contenu dans la capacité isotherme est détendu dans la colonne remplie, refroidie à 40 ou 77 K. La pression à l'entrée de la colonne est enregistrée tout au long de l'expérience.
- Le temps de mise en contact gaz-solide est ici fixé à sept minutes.

- Une fois la durée de mise en contact gaz-solide écoulée, la colonne remplie est isolée. La capacité isotherme est de nouveau remplie par détente jusqu'à la pression de consigne pour le palier suivant.

Pour chaque point, la quantité adsorbée est calculée par un bilan de matière dans la phase gazeuse avant et après adsorption.

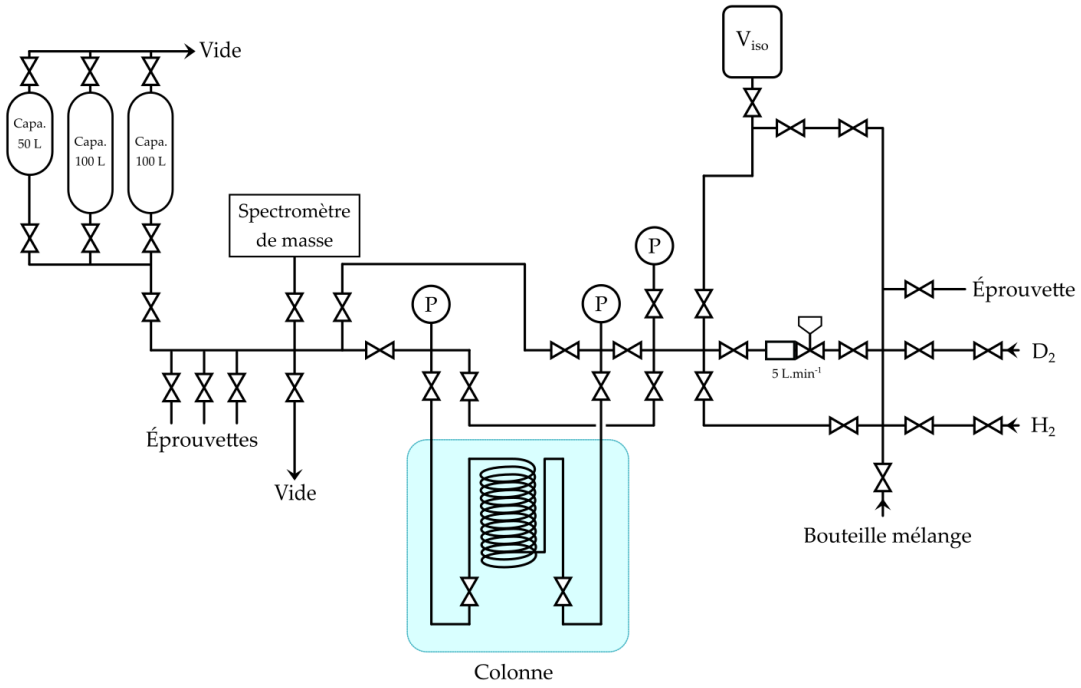


Figure 4.3 – Schéma de principe de l'unité pilote employée pour l'étude de la séparation H_2-D_2.

- **Expériences de séparation H_2-D_2**

La colonne remplie d'adsorbant est préalablement mise sous vide secondaire durant 48 h à température ambiante.

- La consigne du débitmètre situé en amont de la colonne est fixée à 5 NL.min^{-1} ;
- La consigne du régulateur de pression est fixée à 500 hPa ou 1700 hPa ;
- La pression de gaz en amont du débitmètre est comprise entre 3,5 et 5 bars.
- De l'hydrogène pur est envoyé sur la colonne remplie lors d'un processus de **thermalisation**. Le perçage en hydrogène, noté V_{H2}, correspondant au moment où les premières molécules d'hydrogène sortent de la colonne, est suivi qualitativement par spectrométrie de masse.
- Lorsque la pression est stabilisée, le mélange gazeux binaire contenant le deutérium est envoyé sur la colonne. Le moment où les premières molécules de deutérium sortent de la colonne et correspondent au volume élué noté V_{D2}, est déterminé qualitativement par spectrométrie de masse et quantitativement par détentes successives dans des éprouvettes qui seront ensuite analysées sur un banc dédié (limite de détection du deutérium 21 ppm soit 0,0021%).

iii. Unité pilote pour la séparation HDT

L'impact radiologique du tritium implique que l'utilisation de cet isotope dans les procédés de séparation doit s'accompagner de mesures de sûreté et de radioprotection par rapport à l'étude de mélanges ne contenant que de l'hydrogène et du deutérium.

La figure 4.4 représente le schéma de principe du banc employé pour l'étude de la séparation HDT par chromatographie frontale sur colonne remplie. Il est placé en boîte à gants sous atmosphère d'azote contrôlée. Ce banc comprend :

- Un réservoir contenant un mélange d'isotopes de l'hydrogène (H, D et T) absorbés sous forme d'**hydrures**. Ce réservoir peut être chauffé afin de libérer les isotopes de la matrice métallique. Les isotopes se recombinent alors sous la forme de six molécules diatomiques gazeuses (H_2, HD, HT, D_2, DT et T_2). La régulation du chauffage résistif permet de contrôler la pression de gaz en amont de colonne. Le flux de gaz envoyé dans la colonne remplie est contrôlé par un débitmètre dont la consigne est fixée à 0,3 $NL.min^{-1}$.
- Une **colonne** en acier inoxydable contenant le matériau adsorbant préalablement activé en étuve (~70 g). Cette colonne est refroidie dans un bain d'azote liquide pour la réalisation des expériences de séparation.
- Une **chambre d'ionisation** située en aval de la colonne remplie, capable de détecter l'apparition des espèces tritiées lors du perçage en sortie de colonne.
- Un régulateur de pression (0-2 bar) imposant une pression seuil (appelée pression de travail) en entrée et en sortie de colonne lorsque le perçage a eu lieu.
- Une capacité ayant un volume de 20 L servant à accumuler le gaz en sortie de colonne tout en maintenant une différence de pression suffisante pour entretenir une circulation du gaz dans le procédé.
- Une centrale de vide reliée à la totalité du procédé permettant de réaliser un vide primaire (10^{-1} hPa).

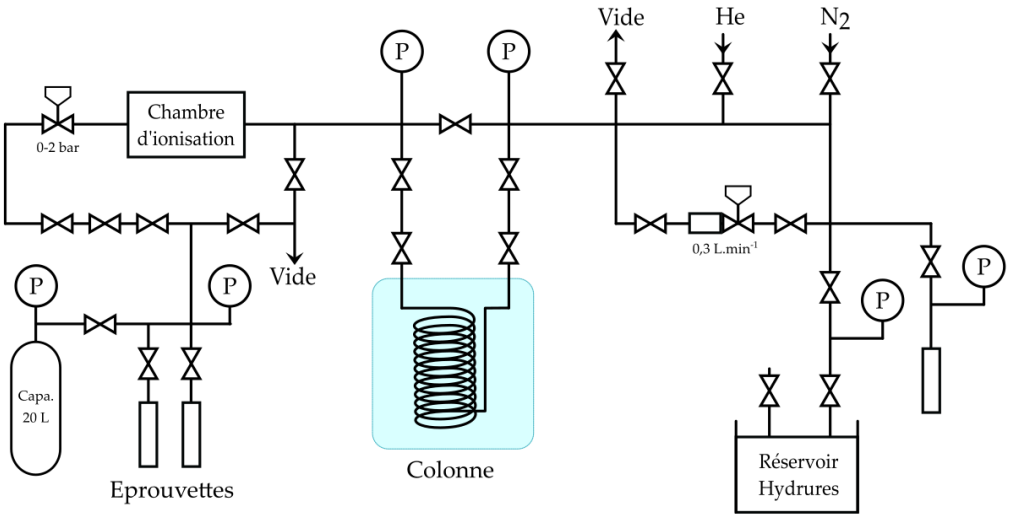


Figure 4.4 – Schéma de principe de l'unité pilote de chromatographie employée pour l'étude de la séparation HDT.

- **Expériences de séparation HDT**

L'ensemble du banc est préalablement tiré au vide primaire (10^{-1} hPa) à température ambiante durant 48 h avant les expériences de séparation HDT.

- Le réservoir hydrure est mis à chauffer à une température située entre 200 et 300°C. La consigne de chauffe est régulée tout au long de l'expérience afin de maintenir la pression dans le ciel gazeux situé en amont du débitmètre entre 2 et 3 bars.
- La colonne remplie est plongée dans un vase Dewar rempli d'azote liquide au moins dix minutes avant le début de l'expérience.
- La consigne du débitmètre situé en amont de la colonne est fixée à 0,3 NL.min^{-1}.
- La consigne du régulateur de pression est fixée à 500 ou 1700 hPa.
- Le mélange à séparer est envoyé sur la colonne remplie. Les pressions en entrée et en sortie de colonne sont enregistrées tout au long de l'expérience, ainsi que la variation d'intensité détectée dans la chambre d'ionisation, correspondant au passage des constituants tritiés.
- Une fois la pression de travail atteinte, le gaz traversant le régulateur de pression est alors accumulé dans la capacité de 20 NL.
- Le volume de perçage V_{HT} correspond au moment où les premières molécules d'hydrogène tritié (HT) sortent de la colonne remplie et sont détectées dans la chambre d'ionisation. En conditions normales, la séparation doit être interrompue avant V_{HT}, ceci afin de s'assurer que le gaz récupéré en capacité ne contient pas de trace de tritium.
- Lors de l'arrêt de l'élution, le débitmètre est fermé et le régulateur de pression est ouvert. La pression obtenue à l'équilibre, noté P_i, est enregistrée puis la colonne est remise à température ambiante, désorbant ainsi les isotopes de l'hydrogène adsorbés.

- L'estimation de la capacité d'adsorption de la colonne de zéolithe contenue dans la colonne est effectuée à partir de la pression finale, notée P_f, mesurée à l'équilibre une fois la colonne entièrement désorbée comparée à la pression P_i :

$$Q_{colonne} = \frac{(P_f - P_i)V_{capa}}{T} * \frac{T^0}{P^0} \qquad (4.2)$$

  Dans cette équation, $Q_{colonne}$ est la capacité d'adsorption en NL STP. Le volume V_{capa} est pris égal à celui de la capacité de 20 NL considéré grand devant le volume des canalisations et de la colonne remplie. La température T est mesurée à l'intérieur de la boîte à gants, au plus près de la capacité de 20 NL.

La figure 4.5 donne un exemple d'expérience de séparation HDT sur la zéolithe NaX mise en forme. La courbe représente l'évolution de la pression en sortie de colonne et celle de l'intensité détectée par la chambre d'ionisation en fonction du volume de gaz élué, c'est-à-dire le volume de gaz à traiter ayant traversé le débitmètre et la colonne remplie puis récupéré en capacité. La variation de l'intensité détectée par la chambre d'ionisation permet de déterminer qualitativement le perçage des six constituants du mélange.

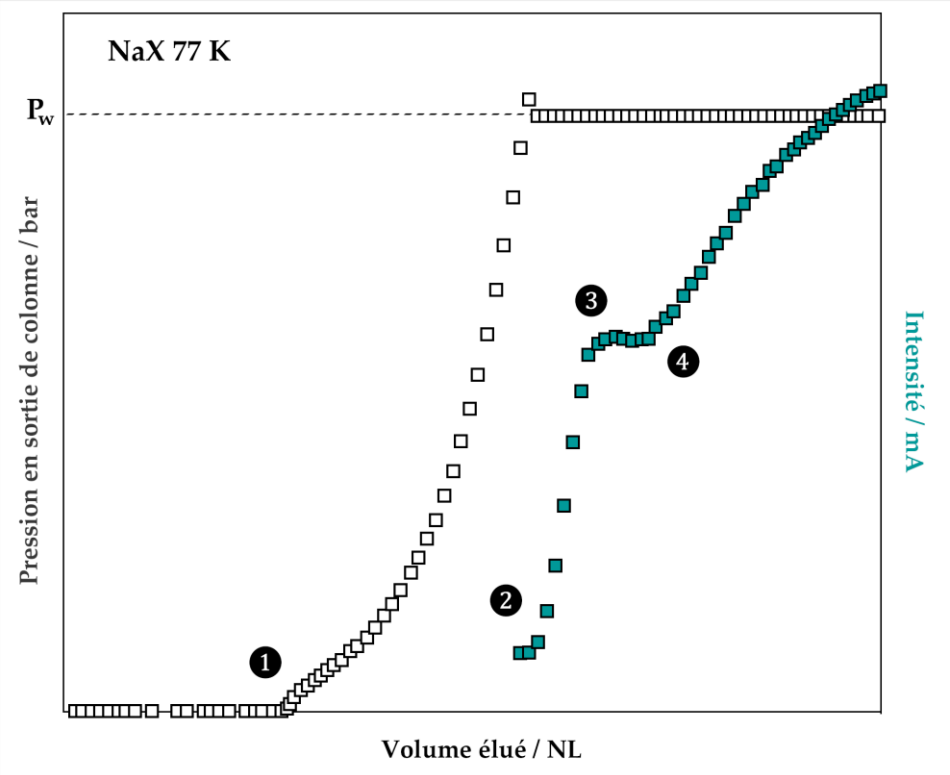


Figure 4.5 – Exemple d'évolution de la pression en sortie de colonne (en noir) et de l'intensité détectée par la chambre d'ionisation (en bleu) en fonction du volume élué. (1) - Perçage du H_2 et du HD, (2) - Perçage du HT, (3) - Perçage du D_2, (4) - Perçage du DT puis T_2.

IV.2.4. Activation des colonnes remplies

La configuration des deux procédés de séparation fait qu'il n'est pas possible d'activer les zéolithes *in-situ* après mise en place des colonnes. L'activation est donc effectuée préalablement *ex-situ* en étuve en suivant le même protocole que celui employé au laboratoire. Les colonnes ne peuvent pas être chauffées après chaque expérience. Elles sont cependant remises sous vide et à température ambiante au moins 48 h entre chaque expérience.

La colonne employée pour le procédé de séparation H_2-D_2 ne pouvant être placée en étuve, il est donc nécessaire d'activer la zéolithe dans une autre colonne en acier inoxydable. La zéolithe activée doit alors être transvasée vers la colonne qui sera installée sur le cryocompresseur. Cette procédure dure cinq à dix minutes, période durant laquelle le matériau est exposé à l'air ambiant.

Deux colonnes remplies de zéolithe MgX-CEA ont été préparées pour les expériences de séparation. Pour la colonne dédiée à l'étude de la séparation H_2-D_2, 208,5 g de zéolithe MgX-CEA ont été versés dans une colonne en acier inoxydable. La zéolithe a ensuite été activée sous vide secondaire pendant 1 h à 150°C (323 K) puis 72 h à 400°C (673 K). La masse de zéolithe activée est de 153,9 g, soit une perte de masse attribuée à l'activation estimée à 35% par rapport à la masse anhydre.

Pour la colonne dédiée à l'étude la séparation HDT, 85 g de zéolithe MgX-CEA mise en forme ont été versés dans une colonne en acier inoxydable. La colonne a ensuite été activée sous vide secondaire pendant 1 h à 150°C (323 K) puis 72 h à 400°C (673 K). La masse de zéolithe activée est de 70,7 g, soit une perte de masse attribuée à l'activation estimée à 20% par rapport à la masse anhydre. La différence de perte de masse à l'activation entre les deux colonnes est significative. Celle-ci pourrait provenir du fait que les deux lots de zéolithe MgX-CEA mise en forme utilisés pour le remplissage des colonnes n'ont pas été préparés en même temps et n'ont pas été exposés à l'air ambiant de la même manière après leur étuvage avant d'être mis en flacons.

IV.3. Résultats expérimentaux

IV.3.1. Quantités de D_2 et H_2purs adsorbées à temps de contact court

L'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs sur la zéolithe MgX-CEA mise en forme à 40 K et 77 K a été étudiée à l'aide du banc de chromatographie H_2-D_2.
Les quantités adsorbées à 77 K pour un temps de mise en contact gaz-solide de 7 min sont représentées sur la figure 4.6 et sont comparées aux isothermes d'adsorption de corps purs obtenues avec le sorptomètre ASAP 2020. L'écart relatif entre les capacités d'adsorption du deutérium et de l'hydrogène purs est cohérent avec les résultats obtenus précédemment. Cependant, dans tout le domaine de pression exploré, la capacité d'adsorption de MgX-CEA déterminée sur le banc de chromatographie est significativement inférieure à celle déterminée sur le sorptomètre ASAP 2020. Dans des

conditions identiques, une telle différence entre les capacités d'adsorption déterminées avec les deux appareillages (~55% à 1000 hPa) n'est pas observée pour la zéolithe NaX-CEA mise en forme pour laquelle la reproductibilité est jugée excellente (figure 4.7).

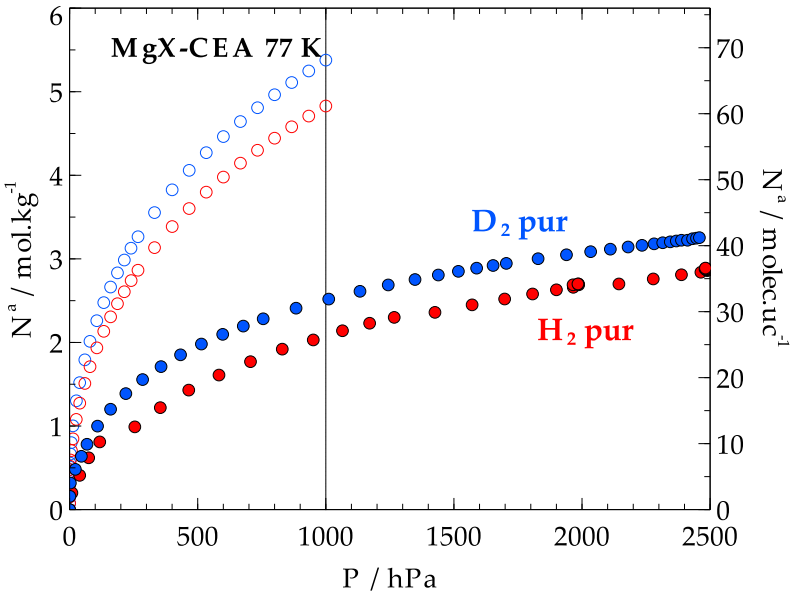


Figure 4.6 – Isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène purs par la zéolithe MgX mise en forme (MgX-CEA) à 77 K déterminées à l'aide de deux appareillages manométriques différents. En bleu – D_2 pur, en rouge – H_2 pur. Symboles vides – ASAP 2020, symboles pleins – unité pilote de chromatographie pour la séparationH_2-D_2.

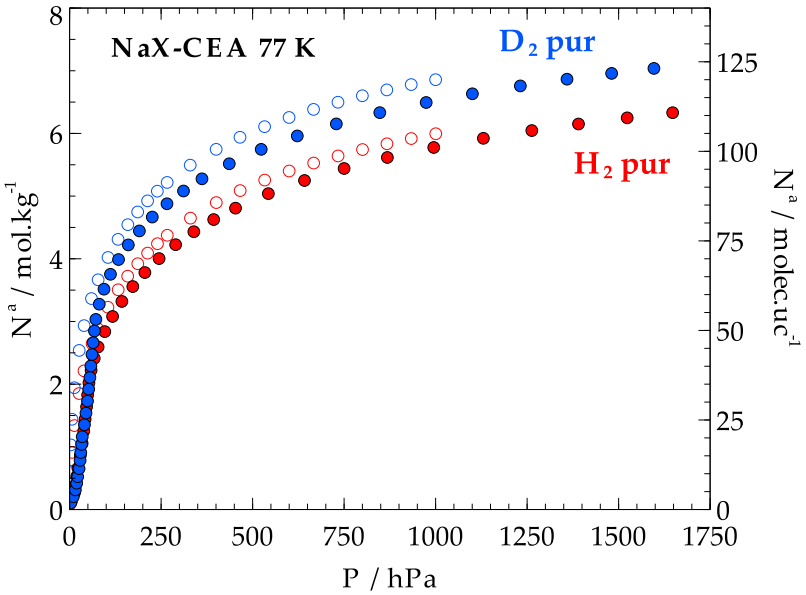


Figure 4.7 – Isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène purs par la zéolithe NaX mise en forme (NaX-CEA) à 77 K déterminées à l'aide de deux appareillages manométriques différents. En bleu – D_2 pur, en rouge – H_2 pur. Symboles vides – ASAP 2020, symboles pleins – unité pilote de chromatographie pour la séparation HDT.

Le tableau 4.2 reporte les capacités d'adsorption de H_2 et D_2 purs mesurées à 2500 hPa pour la zéolithe MgX-CEA mise en forme à deux températures (40 et 77 K) et comparées aux capacités d'adsorption déterminées dans des conditions identiques pour la zéolithe

NaX-CEA mise en forme. Quelle que soit la température, la capacité d'adsorption est beaucoup plus faible pour la zéolithe MgX-CEA mise en forme. Une baisse des capacités d'adsorption après échange cationique était attendue, la nature du cation compensateur de charge influençant les capacités d'adsorption des zéolithes FAU. Cependant, les écarts observés sont significativement plus importants pour les isothermes déterminées sur le banc de chromatographie H_2-D_2. Un essai réalisé avec une durée de mise en contact gaz-solide plus longue (20 min) n'a pas mis en évidence de différence significative sur les quantités adsorbées par la zéolithe MgX-CEA mise en forme. Il est possible que les différences observées entre MgX-CEA et NaX-CEA soient dues à la présence d'eau provenant de l'air ambiant adsorbée lors de l'étape de mise en place de la colonne.

Tableau 4.2 – Comparaison des capacités d'adsorption à 2500 hPa des isotopes de l'hydrogène purs par les zéolithes MgX-CEA et NaX-CEA mises en forme déterminées sur le banc de séparation H_2-D_2 à 40 et 77 K.

Température	Capacité d'adsorption	MgX-CEA	NaX-CEA
77 K	H_2 / mol.kg^{-1}	2,9	5,9
	D_2 / mol.kg^{-1}	3,3	7,1
40 K	H_2 / mol.kg^{-1}	5,6	9,9
	D_2 / mol.kg^{-1}	6,4	11,7

IV.3.2. Séparation H_2-D_2

La séparation des isotopes de l'hydrogène a été étudiée sur la zéolithe MgX-CEA mise en forme à 40 K et 77 K. Les résultats obtenus pour les volumes de perçage H_2 et D_2 sont reportés dans le tableau 4.3 et sont comparés aux valeurs observées pour deux autres zéolithes mises en forme (NaX-CEA et NaA-CEA) dans des conditions identiques. Quelle que soit la température de travail, il apparaît que les volumes de perçage sont significativement diminués et ce pour les deux isotopes par rapport aux zéolithes NaX-CEA et NaA-CEA. Le facteur de séparation *f* est calculé à partir du rapport du volume de perçage en deutérium $V(D_2)$ sur le volume de perçage en hydrogène $V(H_2)_{PW}$ à la pression de travail (relation 4.3) :

$$f = \frac{V(D_2)}{V(H_2)_{PW}} \qquad (4.3)$$

Tableau 4.3 – Volumes de perçage et facteurs de séparation obtenus à 1700 hPa sur le banc de séparation H_2-D_2 pour les zéolithes NaX-CEA, NaA-CEA et MgX-CEA mises en forme à 40 K et 77 K.

		MgX-CEA	NaX-CEA	NaA-CEA
77 K	$V(H_2)_{Pw}$ / NL.kg^{-1}	73,4	148,6	140
	$V(D_2)$ / NL.kg^{-1}	103,9	*261,7*	*233,0*
	Facteur de séparation f	*1,42*	*1,76*	*1,66*
40 K	$V(H_2)_{Pw}$/ NL.kg^{-1}	160,5	266,7	241,5
	$V(D_2)$ / NL.kg^{-1}	259,9	825,5	742,0
	Facteur de séparation f	*1,62*	*3,10*	*3,07*

Quelle que soit la température de travail, les volumes de perçage sont significativement diminués pour la zéolithe MgX-CEA. Par rapport aux zéolithes NaX-CEA et NaA-CEA, le facteur de séparation n'est pas amélioré à 77 K et l'augmentation du facteur de

séparation avec la diminution de la température est très faible dans le cas de la zéolithe MgX-CEA, ce qui est un résultat inattendu.
Cela implique que pour les conditions opératoires sélectionnées et des masses de zéolithe équivalentes, le volume de gaz considéré pur en hydrogène récupéré en sortie de colonne sera beaucoup plus faible avant l'apparition des premières molécules de deutérium. La valeur élevée de sélectivité obtenue pour la zéolithe MgX pulvérulente sur l'appareillage de coadsorption de l'ICB n'est pas retrouvée dans les expériences effectuées sur l'unité pilote avec la zéolithe MgX-CEA mise en forme.

IV.3.3. Séparation HDT

Les expériences de séparation HDT ont été réalisées à deux pressions de travail (500 hPa et 1700 hPa). La figure 4.8 représente l'évolution de la pression en sortie de colonne et de l'intensité détectée par la chambre d'ionisation en fonction du volume de gaz élué au travers d'une colonne remplie de zéolithe MgX-CEA mise en forme. Le tableau 4.4 reporte les différents volumes de perçage, les capacités d'adsorption $Q_{colonne}$ et les facteurs de séparation déterminés ici selon la relation 4.4 :

$$f = \frac{V(HT)}{Q_{colonne}} \tag{4.4}$$

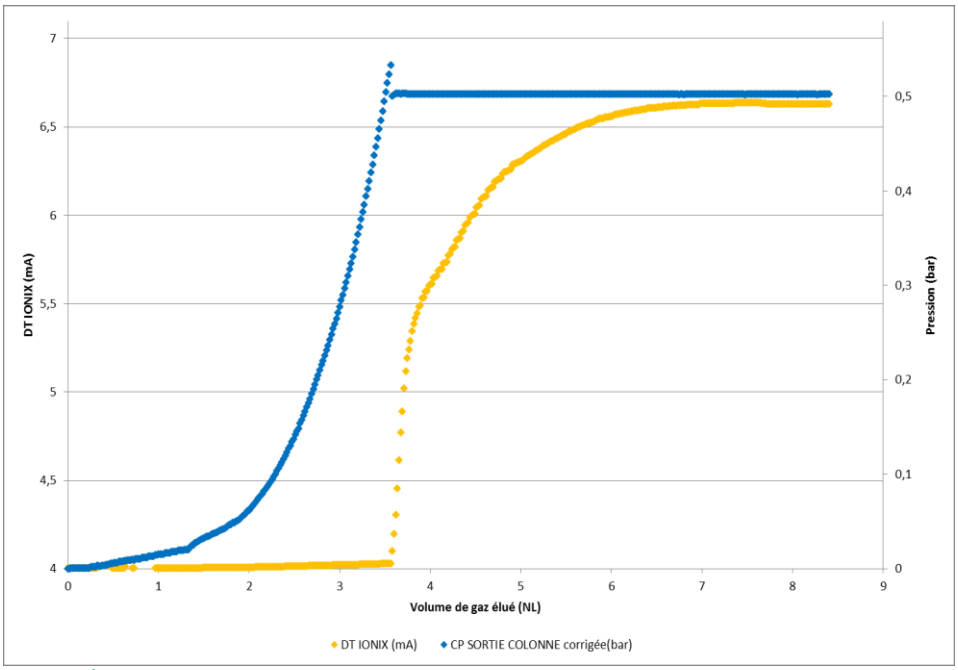


Figure 4.8 – Évolution de la pression en sortie de colonne (en bleu) et de l'intensité détectée par la chambre d'ionisation (en jaune) en fonction du volume de gaz élué à 77 K au travers d'une colonne remplie de zéolithe MgX-CEA mise en forme.

Les résultats montrent que dans le cas de la zéolithe MgX-CEA mise en forme, les capacités d'adsorption de la colonne et les volumes de perçage sont très significativement diminués et sont inférieurs aux valeurs de capacité d'adsorption attendus. Dans la configuration actuelle du procédé, les volumes de perçage sont trop

faibles pour permettre de récupérer un volume de gaz considéré pur (tritium total< LD) suffisant.

Tableau 4.4 – Volumes de perçage H_2 et HT, capacités d'adsorption et facteurs de séparation obtenus pour l'élution d'un mélange HDT à 77 K au travers d'une colonne remplie pour trois zéolithes mises en forme et activées dans des conditions similaires (380°C sous vide secondaire pour NaA-CEA et NaX-CEA).

Zéolithe	V(H_2) / NL.kg^{-1}	V(HT) / NL.kg^{-1}	$Q_{colonne}$ / cm^3.g^{-1}	$f = V(HT)/Q_{colonne}$
MgX-CEA	15,6	50,9	30,7	1,66
NaX-CEA	63,2	153,8	127,7	1,21
NaA-CEA	76,4	172,0	116,9	1,47

Comme pour les expériences de séparation H_2-D_2, les résultats de sélectivité obtenus pour la zéolithe MgX-CEA ne sont pas retrouvés au travers des expériences de séparation HDT. L'origine de ces problèmes de mise en œuvre ne provient pas du matériau ou de fuites sur les bancs de séparation : ces résultats ont été confirmés lors de plusieurs expériences de séparation.

Les différences observées entre les zéolithes NaX-CEA et MgX-CEA pourraient être dues à la présence d'eau adsorbée. Il est connu que la zéolithe MgX est beaucoup plus hydrophile que la zéolithe NaX [121]. Il est possible que la zéolithe MgX-CEA ait adsorbé de l'eau provenant de l'air ambiant lors de l'étape de mise en place de la colonne remplie sur le banc de séparation H_2-D_2 (activation *ex-situ*) ou du groupe de pompage primaire dans le cas du banc de séparation HDT. Il s'est donc avéré nécessaire d'étudier l'effet de l'eau sur les propriétés d'adsorption de H_2 et D_2 de la zéolithe MgX.

IV.4. Étude de l'adsorption d'eau dans la zéolithe MgX-CEA

Les résultats obtenus au centre CEA de Valduc sur les bancs de séparation avec la zéolithe MgX-CEA mise en forme montrent que ce matériau n'est pas plus performant que les zéolithes NaX-CEA et NaA-CEA précédemment étudiées dans les mêmes conditions. La présence d'eau dans la zéolithe MgX-CEA qui est très hydrophile est fortement suspectée pour expliquer cette différence de comportement. C'est pourquoi l'adsorption de l'eau par la zéolithe MgX-CEA mise en forme et l'effet de la présence d'eau sur les propriétés d'adsorption des isotopes de l'hydrogène de cette zéolithe ont été étudiés par thermogravimétrie et manométrie.

IV.4.1. Adsorption de l'eau à température ambiante

La réhydratation de la zéolithe MgX-CEA mise en forme après activation lors de son exposition à l'air a été étudiée à l'aide d'une thermobalance de type McBain. Cette technique permet de suivre la variation de masse d'un échantillon suspendu à l'extrémité d'un ressort en quartz en mesurant l'élongation de celui-ci. La précision sur la masse est de ±0,05% [122].

La figure 4.9 représente la prise de masse par hydratation en fonction du temps pour un échantillon de 16 mg de zéolithe MgX-CEA mise en forme préalablement activée à 673 K (400°C) sous vide secondaire puis exposée à l'air à température ambiante.

La cinétique d'hydratation sous air de la zéolithe est rapide : quatre minutes d'exposition à l'air ambiant suffisent à ce que la prise en masse de l'échantillon devienne supérieure à 1 %. La prise en masse de l'échantillon à température ambiante se poursuit ainsi de manière quasi linéaire jusqu'à atteindre un palier de 30 % après six heures d'exposition à l'air. Les conditions d'hygrométrie, la circulation du flux d'air et la taille de l'échantillon de zéolithe n'étant pas identiques aux conditions opératoires rencontrées lors de la préparation des colonnes au centre CEA de Valduc, ces valeurs restent indicatives. Cependant, ces résultats montrent que la durée pendant laquelle l'échantillon de zéolithe MgX-CEA mise en forme est exposé à l'air (cinq à dix minutes) est suffisant pour que la prise de masse par hydratation sous air ne puisse pas être considérée comme négligeable.

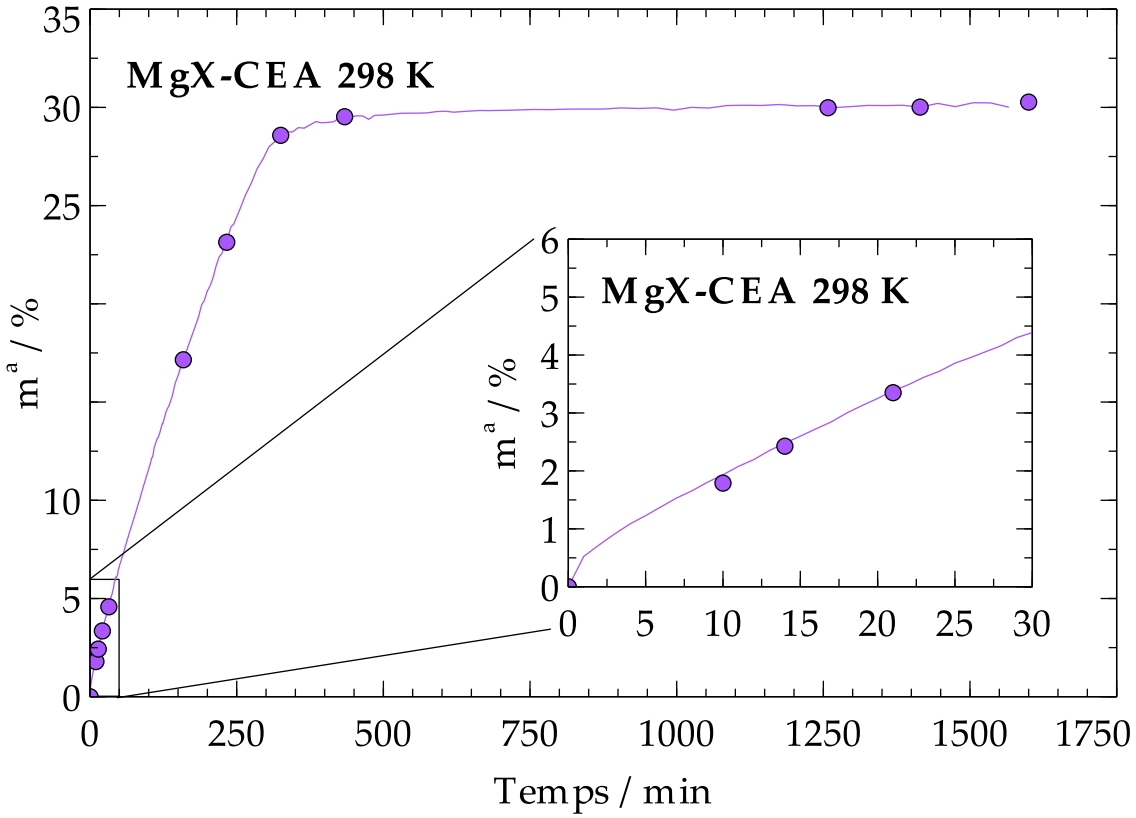


Figure 4.9 – Hydratation sous air d'un échantillon de zéolithe MgX-CEA préalablement activée sous vide secondaire à 673 K. Le temps t_0 correspond au moment où l'échantillon a été exposé à l'air après avoir été remis à température ambiante (298 K).

IV.4.2. Influence de la température d'activation

La figure 4.10 représente la perte de masse maximale atteinte sous vide secondaire dynamique ($P < 10^{-5}$ hPa) en fonction de la température d'activation pour un échantillon de 16 mg de zéolithe MgX-CEA. Pour une température d'activation de 660 K (387°C), la perte de masse attribuée à l'activation est estimée à environ 33,2%. Cette valeur diminue avec la température : à 298 K (25°C), la perte de masse maximale atteinte sous vide secondaire dynamique est d'environ 28,7%. L'activation de la zéolithe MgX-CEA est alors incomplète et il n'est pas possible de retirer toute l'eau adsorbée dans les microporosités après la remise à l'air, même sous vide secondaire dynamique.

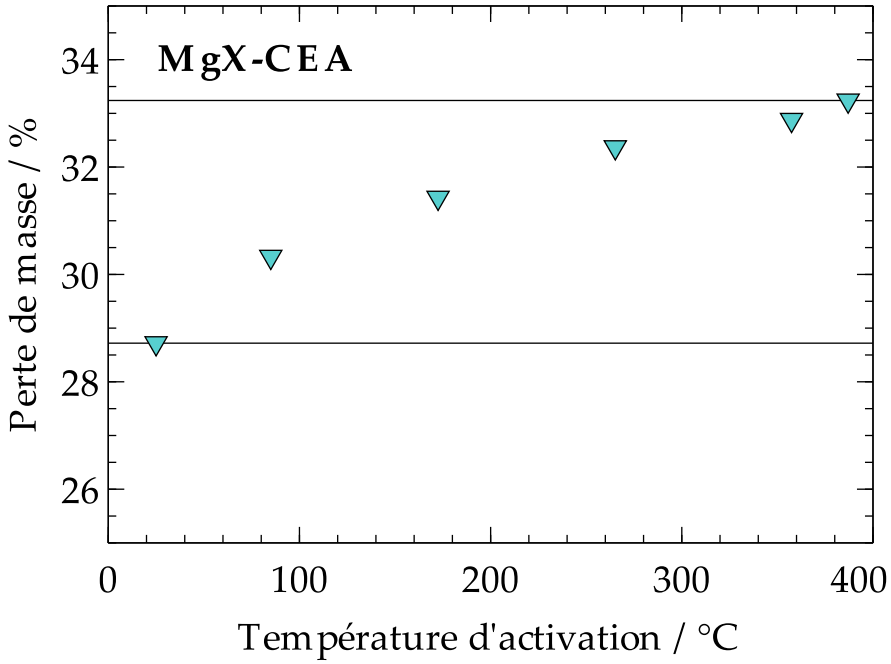


Figure 4.10 – Effet de la température d'activation sur la perte de masse maximale (en pourcentage de masse anhydre) atteinte sous vide secondaire dynamique pour la zéolithe MgX-CEA.

IV.4.3. Adsorption de l'hydrogène sur la zéolithe MgX-CEA contenant de l'eau

Afin d'évaluer l'influence de la présence d'eau adsorbée sur les capacités d'adsorption des isotopes de l'hydrogène par la zéolithe MgX-CEA, l'isotherme d'adsorption de l'hydrogène pur a été mesurée à 77 K à l'aide du sorptomètre ASAP 2020 pour un échantillon préalablement activé à 373 K (100°C). Cette isotherme a ensuite été comparée à celle obtenue pour le même échantillon activé à la température habituelle de 673 K (400°C) (figure 4.11). Les analyses thermogravimétriques et de calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) ont montré que pour ces conditions d'activation, le pourcentage massique d'eau résiduelle dans la zéolithe MgX-CEA est estimé entre 1 et 2 %.

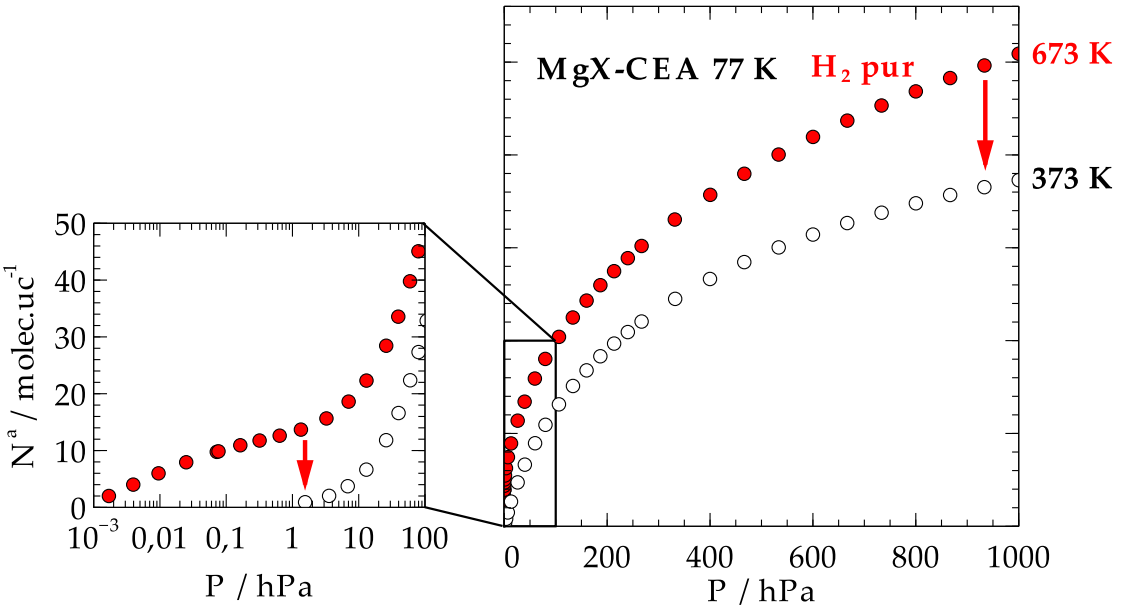


Figure 4.11 – Isothermes d'adsorption de l'hydrogène pur par la zéolithe MgX-CEA à 77 K déterminées après activation à 673 K (400°C, symboles pleins) ou à 373 K (100°C, symboles vides).

Les résultats montrent que la présence résiduelle d'eau conduit à une diminution des capacités d'adsorption en hydrogène pur de près de 30% à 1000 hPa. De plus, dans le domaine des basses pressions (P < 10 hPa), l'adsorption des premières molécules d'hydrogène ne débute qu'à partir de 1 hPa, avec une affinité d'adsorption plus faible. Le palier correspondant à la saturation des sites « forts » observé à faible pression (cf. paragraphe III.4.1) n'apparaît pas en présence d'eau. Les sites « forts » sont probablement saturés par des molécules d'eau fortement liées qui solvatent les cations Mg^{2+} et créent un écrantage pour l'adsorption de l'hydrogène.

Cette forte influence de la présence d'eau sur les propriétés d'adsorption de l'hydrogène de la zéolithe MgX peut être due à deux facteurs. D'une part, les cations Mg^{2+} sont connus pour posséder un caractère hydrophile très prononcé qui est dû à leur petite taille et à leur charge élevée. D'autre part, comme le nombre de cations Mg^{2+} est plus faible, une faible quantité d'eau suffit pour bloquer les sites « forts ». En effet, les 2 % d'eau adsorbés correspondent à ~14 molec.uc^{-1}, ce qui est proche de la capacité d'adsorption de ces sites (figure 4.11).

IV.5. Conclusions

Pour réaliser des tests de séparation sur colonne remplie avec la zéolithe MgX-CEA, cette dernière a été préparée en grande quantité (300 g) par échange cationique de la zéolithe 13X commerciale mise en forme. Il a été vérifié au laboratoire ICB que les sélectivités et les capacités d'adsorption de ce matériau sont identiques à celles mesurées pour la zéolithe MgX pulvérulente décrite dans le chapitre III.
L'utilisation de la zéolithe MgX-CEA au lieu des zéolithes NaX-CEA ou NaA-CEA n'a pas permis d'améliorer l'efficacité de la séparation dans les unités pilotes du centre CEA

de Valduc et les résultats sont décevants. Il faut noter aussi que les capacités d'adsorption des corps purs mesurées sur les bancs du CEA sont plus faibles que celles déterminées au laboratoire ICB. Il a été démontré que cette différence pourrait être due à la présence de molécules d'eau (1-2 % massiques) dans les cavités de la zéolithe MgX-CEA testée dans les unités pilotes du centre CEA de Valduc. Cette eau résiduelle peut provenir de deux sources. La première est une déshydratation incomplète du matériau. La seconde est la réhydratation partielle du matériau qui peut se produire durant l'opération de remplissage de la colonne effectuée sous air ambiant. Il apparait que la méthode d'activation effectuée au centre CEA de Valduc pour la préparation des colonnes remplies et les procédures de mise sous vide (primaire ou secondaire) ne seraient pas suffisantes pour réaliser une déshydratation complète du matériau adsorbant.

Ce phénomène de réhydratation partielle du matériau n'a pas permis de savoir si la sélectivité d'adsorption élevée de la zéolithe MgX à faible remplissage améliore de manière significative la séparation dans les unités pilotes. Ces résultats suggèrent aussi que les conditions actuelles de fonctionnement du procédé (par exemple l'activation *ex-situ*) ne sont pas compatibles avec l'utilisation de matériaux aussi hydrophiles.

CHAPITRE V

SÉLECTIVITÉ D'ADSORPTION À L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MÉLANGE ET DE LA TEMPÉRATURE À FORT REMPLISSAGE

Ce chapitre est dédié à la mesure des sélectivités d'adsorption à l'équilibre thermodynamique et à l'effet de la composition du mélange et de la température sur cette sélectivité. Il a été choisi de travailler dans le domaine des forts remplissages car dans les applications pratiques, les procédés de séparation sont réalisés à pression atmosphérique et température cryogénique, conditions dans lesquelles les zéolithes se trouvent à des taux de remplissages relativement élevés ($N^a > 80$ molec.uc^{-1}) [123][124][125]. D'autre part, les équations reliant la sélectivité d'adsorption aux énergies d'interaction dans les modèles de tamisage quantique n'ont été développées que pour les faibles remplissages. Il est donc important de vérifier si ces modèles sont applicables dans le domaine de fort remplissage où les interactions entre les molécules adsorbées (interactions adsorbat-adsorbat) ne sont plus négligeables.

L'étude de la cinétique de coadsorption des mélanges gazeux binaires H_2 + D_2 par les zéolithes NaA et NaX à 77 K a montré que, dans ce domaine de remplissage, le temps de mise en contact gaz-solide requis pour atteindre l'équilibre thermodynamique est de seize heures dans nos conditions expérimentales. C'est ce temps de mise en contact gaz-solide qui a été utilisé pour les mesures de sélectivité dans ce chapitre.

V.1. Coadsorption à l'équilibre thermodynamique sur NaA et NaX et comparaison avec IAST

La figure 5.1 représente les sélectivités d'adsorption déterminées pour l'adsorption d'un mélange gazeux de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 par les zéolithes NaX et NaA

à 77 K à fort remplissage (N^a> 80 molec.uc^{-1}). Pour les deux zéolithes, les valeurs expérimentales sont significativement supérieures aux sélectivités prédites par IAST (3,6 ± 0,4 et 3,8 ± 0,4 contre 2,1 et 2,6 pour NaX et NaA respectivement). Cet écart entre les valeurs expérimentales et les sélectivités prédites par IAST est largement supérieur à la précision de notre appareillage de coadsorption.

Pour les deux zéolithes NaX et NaA, les sélectivités d'adsorption déterminées expérimentalement sont supérieures à celles obtenues par coadsorption par Basmadjian (1969 [8]) et Kotoh et al. (2005 [78], 2010 [79]). Une raison pouvant expliquer cette différence est un temps de mise en contact gaz-solide insuffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il n'était que de 2 à 3 heures dans l'étude de Basmadjian [8]. Kotoh et al. ne précisent pas les durées de mise en équilibre. À ce jour, aucune mesure impliquant un temps de mise en contact gaz-solide aussi long que le nôtre n'est rapportée dans la littérature.

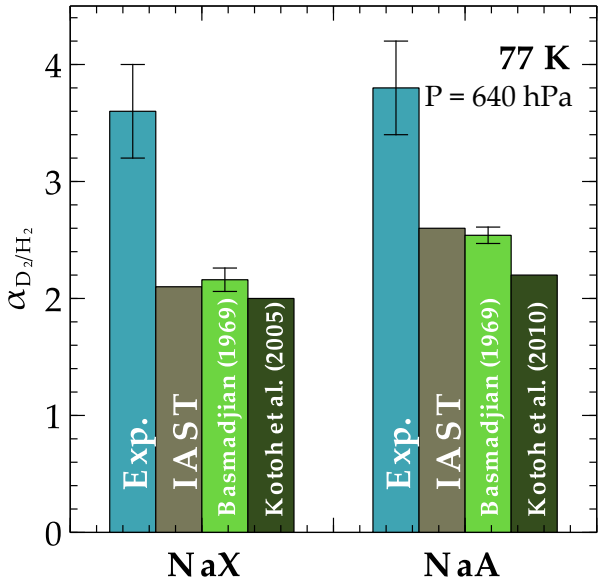


Figure 5.1 – Comparaison des sélectivités d'adsorption pour l'adsorption d'un mélange gazeux de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 par les zéolithes NaX et NaA avec un temps de mise en contact gaz-solide de 16 h à 77 K. En bleu – nos données expérimentales. En brun – sélectivités prédites par IAST pour les mêmes zéolithes. Les valeurs sont comparées aux sélectivités d'adsorption obtenues dans des travaux de coadsorption de la littérature [8][78][79].

Bien que le mélange étudié soit un mélange d'isotopes, ces résultats suggèrent que celui-ci ne se comporte pas de manière idéale : les interactions intermoléculaires dans le mélange (adsorbant-adsorbat et adsorbat-adsorbat) sont différentes de celles mises en jeu lors de l'adsorption des corps purs. Ce phénomène a déjà été observé pour l'adsorption d'autres mélanges de gaz sur les zéolithes probablement à cause de l'hétérogénéité énergétique de leur surface [126]. Pour confirmer l'hétérogénéité de l'adsorption dans notre cas, il s'avère nécessaire d'étudier l'effet de la composition du mélange sur la sélectivité d'adsorption à 77 K pour les deux zéolithes.

V.2. Influence de la composition du mélange à 77 K

V.2.1. Diagrammes de sélectivité x-y pour NaX et NaA

La figure 5.2 représente les diagrammes x-y obtenus expérimentalement pour l'adsorption de quatre mélanges gazeux binaires H_2 + D_2de compositions différentes par les zéolithes NaX et NaA à 77 K et comparés à ceux obtenus par IAST. L'écart entre les valeurs expérimentales et celles prédites par IAST est plus important pour la zéolithe NaX que pour la zéolithe NaA. Par ailleurs, comme le montre la figure 5.3, un écart entre expérience et théorie IAST est observé quelle que soit la composition du mélange. Ces résultats laissent penser qu'à fort remplissage (N^a> 80 molec.uc^{-1}), le comportement du mélange ne serait pas idéal.

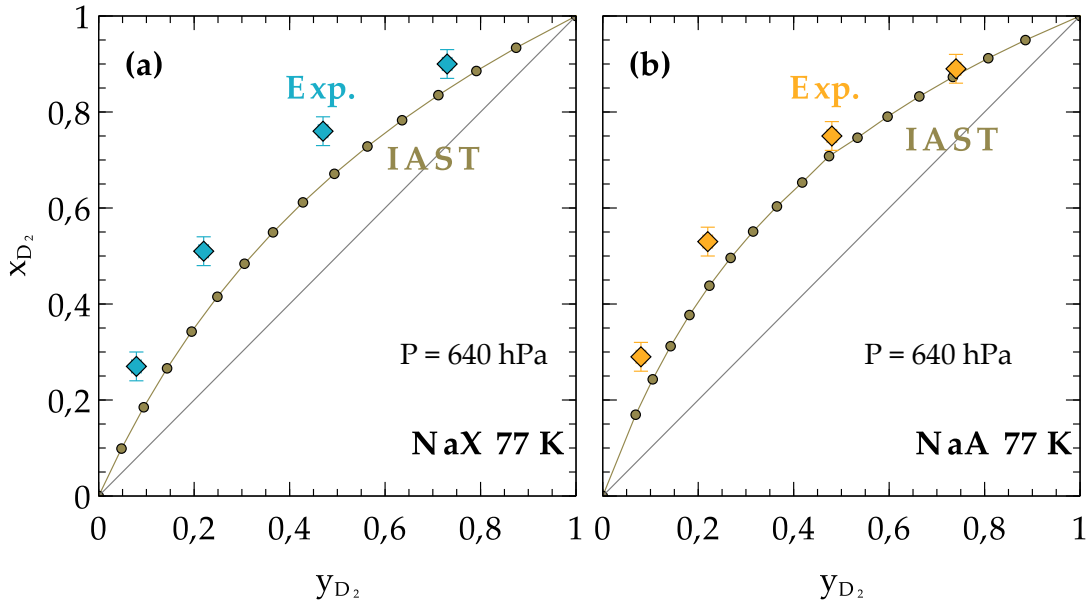


Figure 5.2 – Diagrammes de sélectivité x-y à pression constante pour les zéolithes NaX (a) et NaA (b) à 77 K (x_i – fraction molaire dans la phase adsorbée, y_i – fraction molaire dans la phase gazeuse). Les valeurs expérimentales sont obtenues après un temps de mise en contact gaz-solide de 16h à fort remplissage (N^a> 80 molec.uc^{-1}) et sont comparées à celles obtenues par IAST.

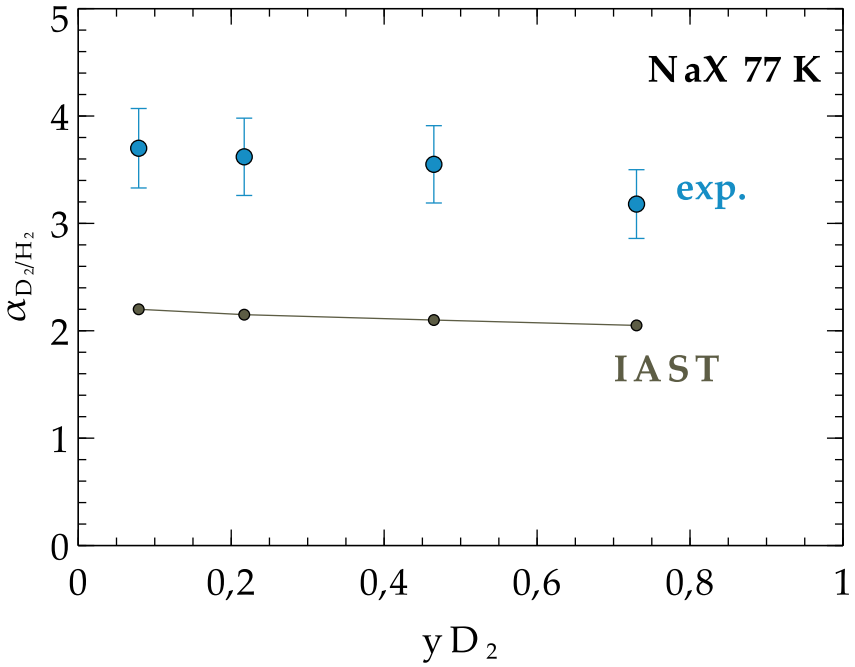


Figure 5.3 – Variation de la sélectivité d'adsorption en fonction de la fraction molaire de deutérium dans la phase gazeuse y_{D2} à l'équilibre thermodynamique et à fort remplissage (N^a> 80 molec.uc^{-1}).

V.2.2. Sources possibles de non-idéalité

Quatre hypothèses ont été formulées pour expliquer les possibles sources de non-idéalité pour l'adsorption des mélanges gazeux H_2 + D_2 dans les zéolithes NaX et NaA.

L'écart à l'idéalité pourrait provenir de l'**isomérie de spin du dihydrogène**. À température ambiante, le dihydrogène est composé de 75% d'orthohydrogène (o-H_2) et de 25% de parahydrogène (p-H_2) (figure 5.4). Lorsque la température diminue, o-H_2 se transforme spontanément en p-H_2 et le rapport o-H_2/p-H_2 équilibré à la température de l'azote liquide (77 K) tend vers 1. Toutefois ce processus est très lent en l'absence d'un catalyseur [127]. Pour D_2 la valeur du rapport des deux formes est 0,5 et est quasiment constante entre 77 et 298 K. Or le parahydrogène s'adsorbe moins fortement que l'orthohydrogène [128]. Par conséquent, la sélectivité pour le deutérium doit être plus élevée lorsque le mélange est enrichi en p-H_2[129]. Il est donc possible que pour des

temps de contact gaz-solide très longs, la formation du p-H_2 ait lieu, ce qui favoriserait l'adsorption préférentielle du deutérium.

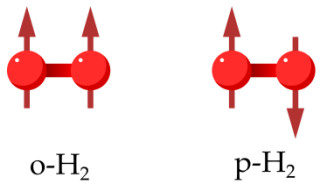


Figure 5.4 – Représentation schématique des spins dans les molécules d'orthohydrogène et de parahydrogène.

Pour vérifier cette hypothèse, une expérience de coadsorption a été menée sur la zéolithe NaX mélangée avec γ-Fe_2O_3 qui catalyse la transformation de l'o-H_2 en p-H_2 [127]. Il a été trouvé que la sélectivité d'adsorption mesurée après 5 h de contact gaz-solide en présence de γ-Fe_2O_3 a la même valeur que celle obtenue avec la zéolithe NaX sans catalyseur. Ce résultat suggère que le phénomène de transformation de l'orthohydrogène en parahydrogène n'aurait pas d'influence sur la sélectivité d'adsorption. Néanmoins, pour écarter définitivement cette hypothèse, des expériences plus approfondies doivent être menées en suivant l'évolution du rapport o-H_2/p-H_2 dans la phase gazeuse par spectroscopie Raman haute résolution par exemple.

Une autre source possible de non-idéalité pourrait être une **hétérogénéité de la phase adsorbée** liée à l'hétérogénéité énergétique des adsorbants (figure 5.5). Cette hétérogénéité entraînerait une « séparation » partielle de D_2 et H_2dans la phase adsorbée, le deutérium occupant préférentiellement les sites localisés près des cations et l'hydrogène occupant plutôt le milieu des cages. Cet effet pourrait notamment apparaître à fort remplissage quand les interactions adsorbat-adsorbant diminuent et les interactions adsorbat-adsorbat augmentent. Cette hypothèse n'est cependant pas vérifiable expérimentalement. Ceci pourra être fait avec l'aide de la simulation moléculaire qui permettra d'étudier la distribution des molécules dans les cages de la zéolithe et de confirmer si éventuellement il y a des différences dans la localisation des molécules d'hydrogène et de deutérium adsorbées.

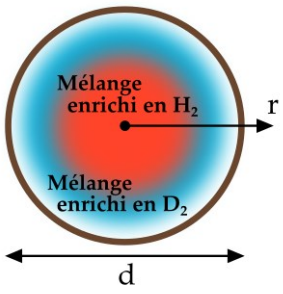


Figure 5.5 – Représentation schématique de la répartition possible des molécules d'hydrogène et de deutérium adsorbées dans un pore cylindrique.

Il est également possible que l'écart à l'idéalité soit causé par des **effets entropiques** consécutifs à des phénomènes d'encombrement stériques et d'empilement des molécules dans les cages à fort remplissage. Ces phénomènes ont tendance à favoriser

l'adsorption des plus petites molécules. Dans le cas présent, ils conduiraient à une augmentation de la sélectivité d'adsorption du deutérium. Ces effets étant favorisés lorsque la température augmente, il devrait être possible de vérifier cette hypothèse en observant comment la sélectivité et l'écart à l'idéalité varient avec la température.

Une dernière source de non-idéalité pourrait provenir d'**effets quantiques** au niveau des interactions intermoléculaires entre hydrogène et deutérium. Les interactions H_2-D_2 au sein du mélange adsorbé seraient plus fortes que les interactions intermoléculaires mises en jeu lors de l'adsorption des corps purs. Les effets quantiques étant dépendant de la température, il est possible que l'écart à l'idéalité augmente lorsque la température diminue. De la même manière que pour les effets entropiques, des mesures de coadsorption de mélanges effectuées à des températures inférieures à 77 K et à même remplissage devraient permettre de vérifier si les effets quantiques sont bien à l'origine de la non-idéalité du mélange.

V.3. Influence de la température sur la sélectivité d'adsorption

V.3.1. Adsorption des corps purs

Les isothermes d'adsorption des corps purs par les zéolithes NaX et NaA à des températures comprises entre 47 et 100 K ont été déterminées à l'aide du sorptomètre ASAP 2020 et sont représentées sur la figure 5.6.

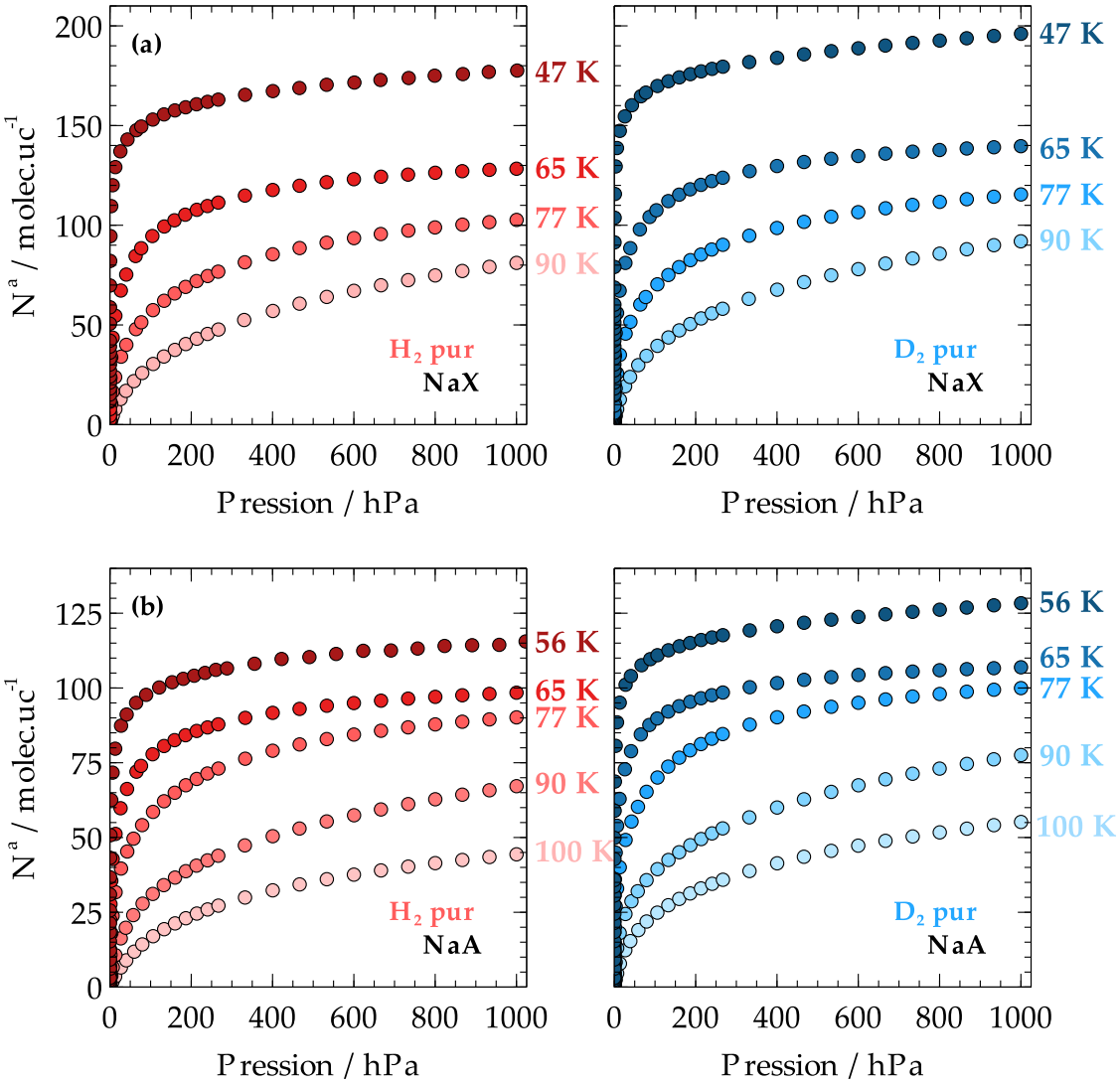


Figure 5.6 – Isothermes d'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs par les zéolithes NaX (a) et NaA (b) à différentes températures.

Comme attendu, les quantités adsorbées augmentent quand la température diminue. Il est à noter que quelle que soit la température, les quantités de deutérium pur adsorbées sont toujours supérieures aux quantités d'hydrogène pur adsorbées dans le domaine de pression exploré (10^{-4} hPa < P < 1000 hPa).

Disposant de ces réseaux d'isothermes d'adsorption, les enthalpies et entropies d'adsorption ont pu être déterminées par la méthode isostérique selon l'équation 5.1 [18] :

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)_{N^a} = \frac{\Delta H^a}{R} * \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^a}{R} \qquad (5.1)$$

avec P^0 la pression de référence (10^5 Pa).
Les enthalpies d'adsorption sont représentées sur la figure 5.7 pour les deux zéolithes en fonction du remplissage. Les valeurs d'enthalpie d'adsorption obtenues sont typiques

d'un processus de physisorption. Elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Cohen de Laraet al. [130] sur la zéolithe NaA ou Xiong et al. sur la zéolithe 5A [84] et que celles calculées par dynamique moléculaire par Salazar et al.[113] sur la zéolithe NaX.

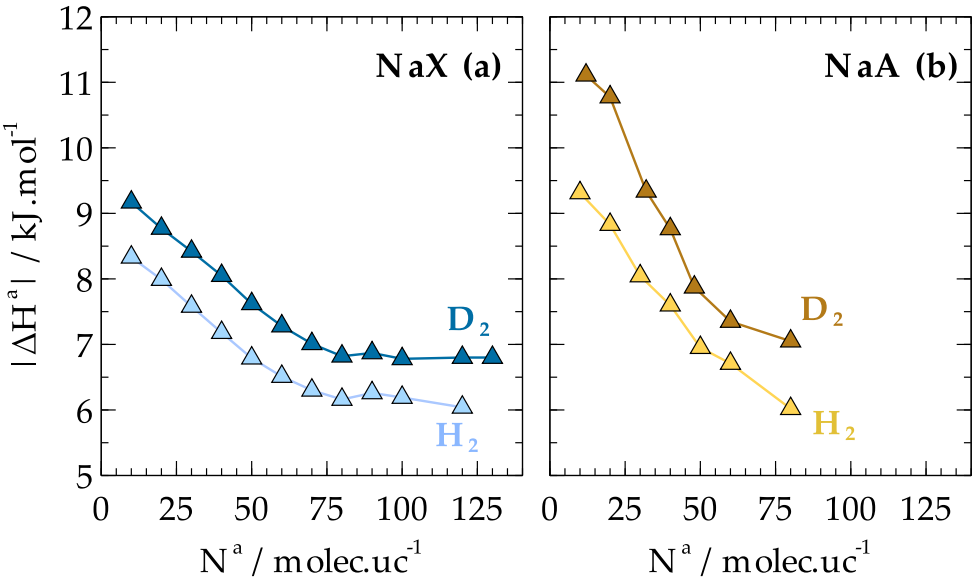


Figure 5.7 – Enthalpies isostériques d'adsorption déterminées à partir des isothermes d'adsorption des corps purs pour les zéolithes NaX (a) et NaA (b) en fonction du remplissage.

Pour les deux zéolithes étudiées, les différences observées pour les enthalpies isostériques d'adsorption entre le deutérium et l'hydrogène sont significatives. Elles sont toujours plus élevées avec le deutérium, ce qui était attendu, le deutérium étant toujours adsorbé en plus grande quantité que l'hydrogène dans tout le domaine de pression exploré. La diminution des enthalpies isostériques d'adsorption au cours du remplissage montre que le processus d'adsorption est **hétérogène du point de vue énergétique**. Sur la zéolithe NaX, deux domaines de remplissage sont mis en évidence. Entre 0 et ~60 molec.uc^{-1}, l'enthalpie d'adsorption diminue car les interactions adsorbat-adsorbant deviennent de plus en plus faibles. Au-delà de 60 molec.uc^{-1}, l'enthalpie d'adsorption est presque constante. La diminution des interactions adsorbat-adsorbant est compensée par l'augmentation des interactions adsorbat-adsorbat. Ce phénomène est moins visible sur la zéolithe NaA car nos conditions de mesures ne permettent pas d'atteindre des pressions suffisamment élevées pour observer un palier à fort remplissage comme dans le cas de la zéolithe NaX.

Il semble qu'il y ait deux types de molécules différemment liées à la zéolithe : des molécules en interaction directe avec la surface, notamment avec les cations compensateurs de charge, et des molécules probablement plus localisées au centre des cavités et interagissant moins fortement avec la charpente zéolithique. Ces résultats sont en accord avec des travaux antérieurs de simulation par dynamique moléculaire réalisés par Salazar et al. [113]

Il faut remarquer que les enthalpies d'adsorption sont plus élevées à faible remplissage dans le cas de la zéolithe NaA. Ceci peut être attribué au fait que les interactions avec les cations sont plus fortes que dans la zéolithe NaX, parce que les cations localisés dans les fenêtres de la zéolithe NaA (site II) sont plus accessibles que ceux localisés dans la zéolithe NaX (sites II et III) (cf. figure 1.16).

L'entropie molaire S_m^ade la phase adsorbée a été déterminée à partir de l'entropie d'adsorption isostérique ΔS^aen fonction du remplissage à l'aide de la relation 5.2, $S_m^{g,0}$ étant l'entropie molaire standard des constituants purs à l'état gazeux.

$$S_m^a = \Delta S^a + S_m^{g,0} \qquad (5.2)$$

Le tableau 5.1 reprend les grandeurs molaires standards pour l'hydrogène et le deutérium. La figure 5.8 représente la variation de l'entropie molaire des constituants purs adsorbés en fonction du remplissage et comparée aux entropies molaires standards des constituants purs solides, liquides et gazeux.

Tableau 5.1 – Propriétés physiques de l'hydrogène et du deutérium à l'état solide, liquide et gazeux.

	H_2	**D_2**
T_{fus} / K	13,95	18,73
T_{vap} / K	20,37	23,31
ΔH_{fus} / J.mol^{-1}	117,11	198,62
ΔH_{vap} / J.mol^{-1}	904,56	1299,17
$S^0_{s,m}$ / J.mol^{-1}.K^{-1}	1,9	4,1
$S^0_{l,m}$/ J.mol^{-1}.K^{-1}	15,9	19,1
$S^0_{g,m}$/ J.mol^{-1}.K^{-1}*(69 K)**	84,2	99,6

**valeur qui correspond à la température moyenne pour l'intervalle 47 – 90 K exploré.*

Dans le domaine de remplissage exploré (10-90 molec.uc^{-1}), les valeurs des entropies molaires de l'hydrogène et du deutérium adsorbés sont plus proches des valeurs d'entropies molaires du liquide que de celles du gaz. La phase adsorbée se comporte comme un gaz très fortement comprimé.

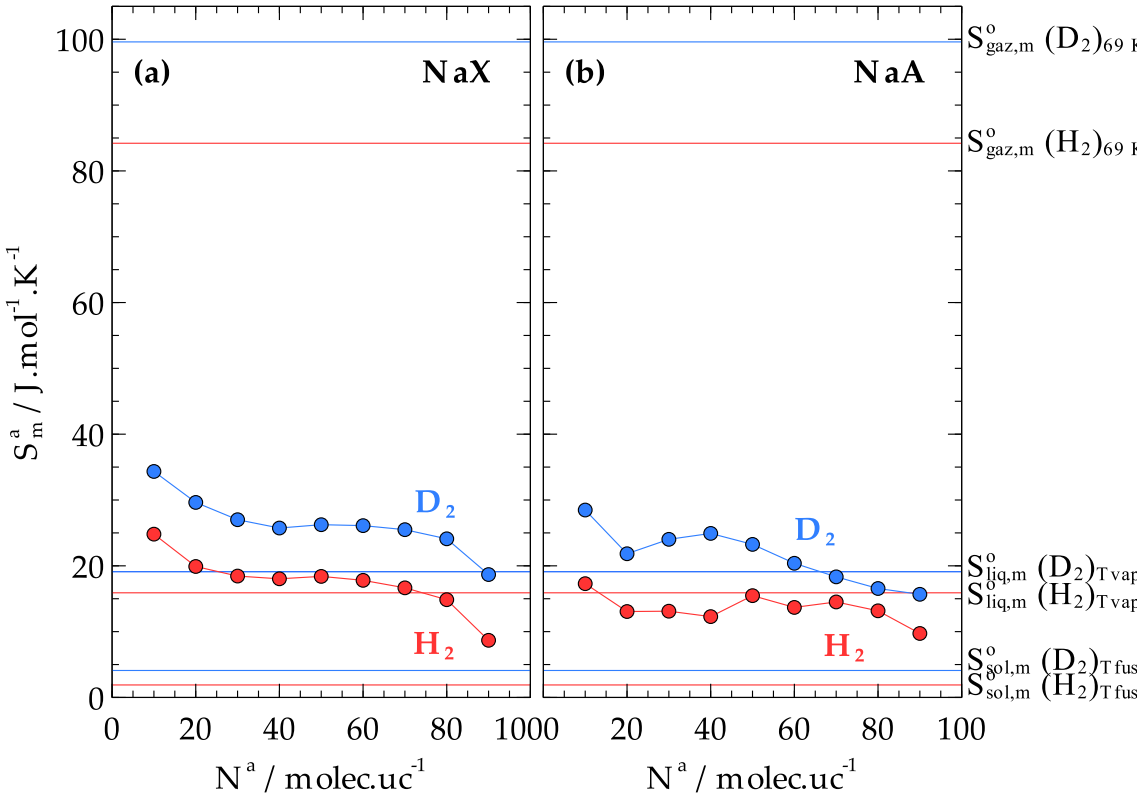


Figure 5.8 – Entropie molaire de l'hydrogène et du deutérium adsorbés en fonction du remplissage déterminée par la méthode isostérique pour les zéolithes NaX (a) et NaA (b).

Il est à noter que sur la zéolithe NaA les entropies molaires sont légèrement plus faibles que sur la zéolithe NaX. Cela veut dire que les molécules adsorbées dans la zéolithe NaA sont plus figées que celles adsorbées dans la zéolithe NaX. Ce résultat est en accord avec les valeurs des enthalpies d'adsorption présentées précédemment, ce qui correspond à des molécules interagissant plus fortement avec les cations localisés dans les fenêtres de la zéolithe NaA.

V.3.2. Adsorption des mélanges

L'adsorption d'un mélange gazeux de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 par les zéolithes NaX et NaA a été étudiée avec l'appareil de coadsorption à des températures comprises entre 45 et 95 K.

La variation des sélectivités d'adsorption déterminées pour les deux zéolithes en fonction de la température est représentée sur la figure 5.9. Les résultats montrent que la sélectivité d'adsorption envers le deutérium augmente lorsque la température diminue. Ce phénomène est particulièrement remarquable avec la zéolithe NaA.

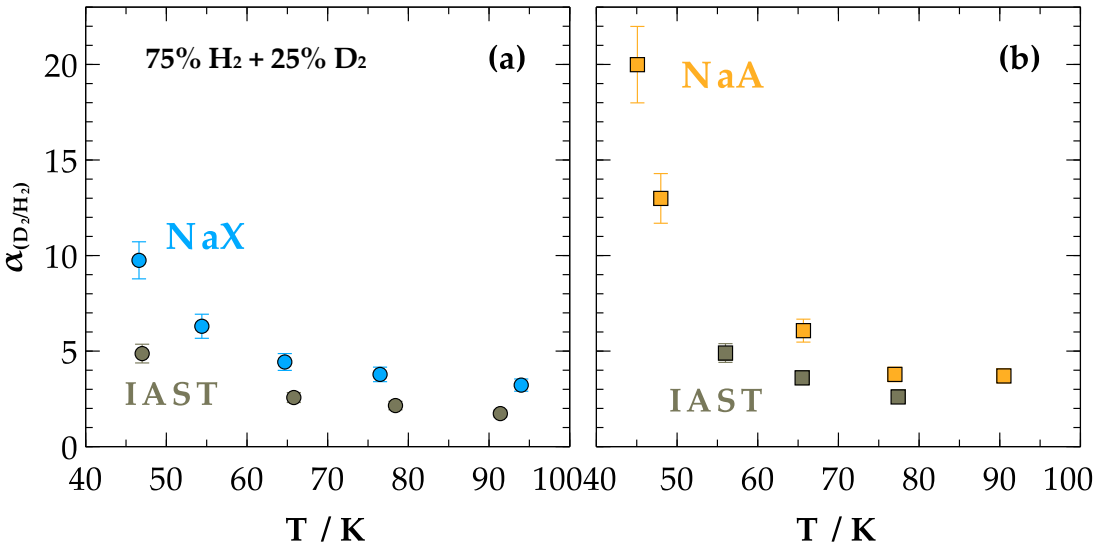


Figure 5.9 – Sélectivité d'adsorption de NaX (en bleu) et NaA (en jaune) en fonction de la température pour l'adsorption d'un mélange gazeux de composition initiale 75% H_2 + 25% D_2 avec un temps de mise en contact gaz-solide de 16 h et à fort remplissage (N^a > 80 molec.uc^{-1}). Les valeurs expérimentales sont comparées aux sélectivités prédites par IAST à partir des isothermes d'adsorption des corps purs.

L'expression des sélectivités mesurées expérimentalement et déterminées par IAST à partir des isothermes des corps purs sous la forme $\ln(\alpha_{D2/H2}) = f(1/T)$ donne pour chaque zéolithe une droite pouvant être écrite sous la forme (figure 5.10) :

$$\ln\left(\alpha_{D_2/H_2}\right) = b + a * \frac{1}{T} \qquad (5.3)$$

Deux approches thermodynamique et quantique ont été appliquées pour interpréter ces résultats et donner un sens physique aux constantes a et b obtenues pour les zéolithes NaX et NaA.

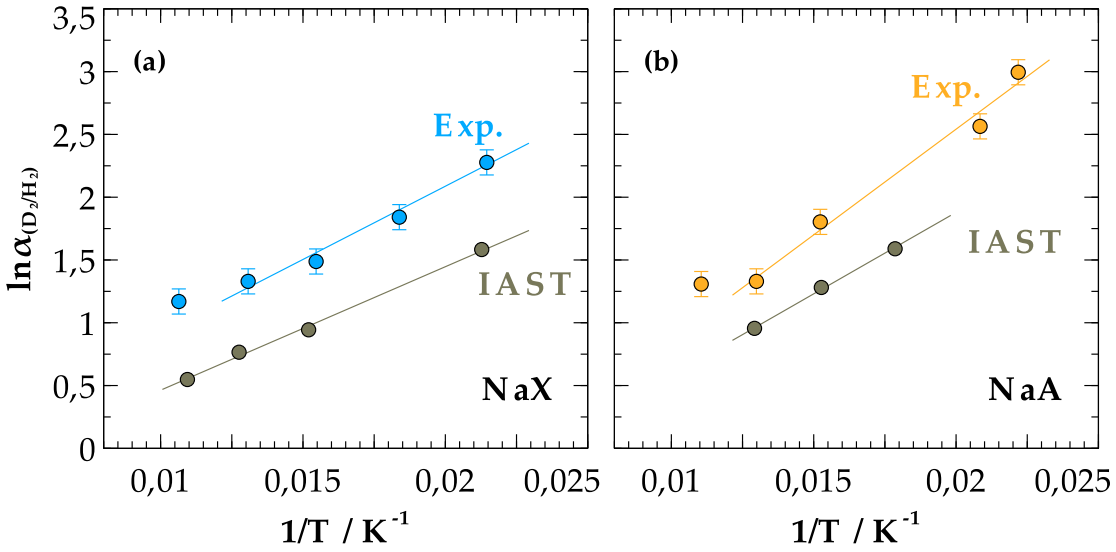


Figure 5.10 – Variation de ln($\alpha_{D2/H2}$) en fonction de l'inverse de la température pour les zéolithes NaX (a) et NaA (b). Pour les deux zéolithes, les valeurs déterminées expérimentalement (bleu – NaX, jaune – NaA) sont comparées à la sélectivité prédite par IAST.

- **Approche thermodynamique**

L'équilibre de coadsorption de l'hydrogène et du deutérium peut être décrit par l'équation bilan :

$$H_{2\,(ads)} + D_{2\,(g)} \rightleftarrows H_{2\,(g)} + D_{2\,(ads)} \qquad (5.4)$$

Dans le cas d'une solution idéale, la constante de cet équilibre s'écrit :

$$K(T) = \frac{x_{D_2} y_{H_2}}{x_{H_2} y_{D_2}} \qquad (5.5)$$

Cette constante correspond à la sélectivité d'adsorption $\alpha_{(D2/H2)}$ que nous avons mesurée expérimentalement. Par conséquent, la variation de la sélectivité d'adsorption en fonction de la température peut être exprimée à l'aide de la relation de van 't Hoff qui relie la constante d'équilibre à l'enthalpie et à l'entropie d'adsorption :

$$\ln\left(\alpha_{D_2/H_2}\right) = -\frac{\Delta H^a_{D_2/H_2}}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^a_{D_2/H_2}}{R} \qquad (5.6)$$

L'équilibre de coadsorption (équation 5.4) résulte des deux équilibres d'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs.

$$H_{2\,(g)} \rightleftarrows H_{2\,(ads)} \qquad (5.7)$$
$$D_{2\,(g)} \rightleftarrows D_{2\,(ads)} \qquad (5.8)$$

Il est possible, à partir des enthalpies et entropies molaires isostériques d'adsorption déterminées pour les corps purs, de calculer les grandeurs $\Delta H^a_{D_2/H_2}$ et $\Delta S^a_{D_2/H_2}$ (relations 5.9 et 5.10).

$$\Delta H^a_{D_2/H_2} = \Delta H^a_{D_2} - \Delta H^a_{H_2} \quad (5.9)$$

$$\Delta S^a_{D_2/H_2} = \Delta S^a_{D_2} - \Delta S^a_{H_2} \quad (5.10)$$

Les enthalpies et entropies de coadsorption déterminées par application de la loi de van 't Hoff sur la variation de la sélectivité avec la température sont données dans le tableau 5.2. Y figurent également les enthalpies et entropies de coadsorption calculées à partir des grandeurs isostériques d'adsorption des corps purs selon les équations 5.9 et 5.10. Dans ce tableau nous reportons également les enthalpies et entropies de coadsorption déterminées par application de la loi de van 't Hoff sur les sélectivités d'adsorption calculées par la théorie IAST.

Les valeurs $\Delta H^a_{D_2/H_2}$et $\Delta S^a_{D_2/H_2}$ déterminées à partir des grandeurs isostériques d'adsorption des corps purs et à partir des sélectivités calculées par théorie IAST sont proches, comme attendu. La comparaison de ces valeurs calculées avec celles obtenues à partir des expériences de coadsorption montre peu d'écart sur le terme enthalpique. En revanche une différence d'un facteur d'environ 2 est observée sur le terme entropique.

Tableau 5.2 – Valeurs des enthalpies et entropies molaires de coadsorption déterminées à partir des expériences de coadsorption, des enthalpies et des entropies isostériques pour les corps purs et des prédictions IAST.

		$\Delta H^a_{D_2/H_2}$ kJ.mol^{-1}	$\Delta S^a_{D_2/H_2}$ *J.K^{-1}.mol^{-1}*
NaX			
Expériences de coadsorption		-0,80	*-2,1*
Calculs	***isostères corps purs***	***-0,66***	***-3,7***
	IAST	*-0,81*	*-4,3*
NaA			
Expériences de coadsorption		-1,24	*-4,0*
Calculs	***isostères corps purs***	***-1,16***	***-8,8***
	IAST	*-1,08*	*-5,7*

Ces résultats suggèrent que l'écart à l'idéalité observé en comparant expériences de coadsorption et prédictions IAST n'est pas d'origine enthalpique mais résulte d'effets entropiques apparaissant au sein de la phase adsorbée (empilement et réarrangement des molécules dans les cavités à fort remplissage). Ce résultat peut paraître surprenant compte tenu de la faible différence de taille des molécules constituant le mélange.

- **Approche quantique**

Dans le modèle du tamisage quantique, la sélectivité d'adsorption à remplissage nul est définie par la relation :

$$\alpha_{D_2/H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \qquad (5.11)$$

qui sous sa forme linéaire par rapport à la température s'exprime par :

$$\ln\left(\alpha_{D_2/H_2}\right) = \ln\frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} + \frac{\Delta E}{R} * \frac{1}{T} \qquad (5.12)$$

Il faut noter que dans notre cas, bien que le remplissage soit élevé, la même dépendance de la sélectivité à la température est observée. Par analogie avec la relation 5.3, on pose :

$$a = \frac{\Delta E}{R} \quad et \quad b = \ln\frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} \approx -0{,}69 \qquad (5.13)$$

En utilisant le modèle proposé par Beenakker et al. [40](puits de potentiel bidimensionnel infini), ΔE/R s'exprime par la relation suivante (voir équation 1.32) :

$$\frac{\Delta E}{R} = \frac{2\gamma^2\hbar^2\left(m_{D_2} - m_{H_2}\right)}{(d-\sigma)^2 k_B m_{H_2} m_{D_2}} \qquad (5.14)$$

Il est possible, à partir des données cristallographiques, de déterminer le coefficient $\Delta E/R$ attendu pour une taille d'ouverture de pores d connue et un diamètre cinétique des molécules d'hydrogène et de deutérium égal à 0,29 nm. Dans le tableau 5.3 sont données les valeurs des paramètres a et b déterminés expérimentalement et celles calculées à partir des équations 5.13 et 5.14 du modèle de Beenakker.

Tableau 5.3 – Valeurs des coefficients a et b déterminées expérimentalement et comparées avec les valeurs théoriques du modèle de Beenakker calculées à partir des données cristallographiques pour les zéolithes NaX et NaA.

NaX			
$d = 0{,}73\ nm$			
$\mathbf{a_{exp}}$	$\mathbf{b_{exp}}$	a_{calc} (ΔE/R)	$b_{calc}\left(\ln\frac{m_{H_2}}{m_{D_2}}\right)$
116,6	**-0,25**	7,2	-0,69
NaA			
$d = 0{,}38\ nm$			
168,3	**-0,82**	171,6	-0,69

Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques dans le cas de la zéolithe NaA mais pas dans celui de la zéolithe NaX. Il est possible que ce modèle simple de tamisage quantique ne soit adapté que pour des zéolithes ayant des ouvertures de pores de taille comparable au diamètre cinétique des molécules de H_2 et D_2. Ceci

pourrait être vérifié avec l'étude de la variation de la sélectivité sur des zéolithes de structure CHA (diamètre d'ouverture de pores 0,37 nm) ou MFI (canaux quasi-cylindriques interconnectés de diamètre 0,51 x 0,56 nm). Si ce modèle est validé pour d'autres zéolithes à petits pores, il peut être utilisé comme un moyen simple d'estimation de la sélectivité D_2/H_2 à n'importe quelle température en utilisant uniquement la taille d'ouverture des pores du matériau adsorbant.

V.4. Conclusions

Les expériences de coadsorption à fort remplissage à l'équilibre thermodynamique ont permis d'observer que le mélange gazeux H_2 + D_2 ne se comporte pas de manière rigoureusement idéale lors de l'adsorption par les zéolithes NaX et NaA. À 77 K, cet écart à l'idéalité est accru pour la zéolithe NaX. L'influence de la composition à d'autres températures doit être étudiée afin de mieux comprendre le comportement non-idéal du mélange gazeux H_2 + D_2 adsorbé par les zéolithes.

La sélectivité d'adsorption augmente quand la température diminue en suivant la loi de van 't Hoff ($\ln(\alpha_{D2/H2})$ varie linéairement en fonction de 1/T). Cette dépendance à la température a été interprétée selon une approche thermodynamique et une approche quantique. La détermination des grandeurs thermodynamiques (enthalpies et entropies d'adsorption) a montré que l'écart à l'idéalité de la phase adsorbée serait plutôt dû à des effets entropiques. Pour la zéolithe NaA, le modèle de tamisage quantique permet de prédire la sélectivité en fonction de la température en se basant sur la taille d'ouverture des pores. En revanche, il n'est pas adapté pour la zéolithe NaX.
Il faut noter que la sélectivité d'adsorption dépend plus fortement de la température dans le cas de la zéolithe NaA. Par conséquent, cette zéolithe doit être plus efficace si la séparation de H_2 et D_2 est réalisée à des températures inférieures à 77 K, à condition toutefois d'être à l'équilibre thermodynamique.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail était de mieux comprendre les mécanismes de séparation de l'hydrogène et du deutérium par adsorption sélective dans les zéolithes afin de déterminer les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et les conditions opératoires (température, pression, etc.) qui permettent une séparation optimale de ces isotopes. Pour atteindre cet objectif, une série de zéolithes a été étudiée en faisant varier différents paramètres : taille et géométrie des pores, rapport Si/Al, nature du cation compensateur de charge. Des mesures d'adsorption d'hydrogène et de deutérium purs ou en mélange (25% D_2 + 75% H_2) ont ensuite été réalisées sur ces matériaux adsorbants dans le domaine de pression 0,1 – 1000 hPa à 77 K, conditions qui permettent d'explorer un large domaine de remplissage des zéolithes (jusqu'à ~120 molec.uc^{-1}). Pour les zéolithes NaX et NaA, une étude plus approfondie à été effectuée à d'autres températures cryogéniques (45 K < T < 100 K) et pour d'autres compositions de mélanges contenant entre 10 et 90% de D_2.

Pour ce faire, une technique originale basée sur le couplage de la manométrie et de la spectrométrie de masse a été conçue et mise au point au laboratoire. Pour travailler à température cryogénique, l'appareillage manométrique a été équipé d'un cryocompresseur à hélium dans lequel est plongée la cellule d'adsorption. Ce couplage a nécessité beaucoup de temps pour développer une méthodologie spécifique permettant de surmonter divers problèmes techniques. Par exemple, il s'est avéré nécessaire d'étalonner le spectromètre de masse après chaque analyse du mélange afin de réduire les erreurs expérimentales sur la composition de la phase gazeuse. En outre, de manière inattendue, il a été observé une homogénéisation extrêmement lente du mélange H_2 + D_2 par diffusion à température ambiante. Nous avons donc adopté une procédure dans laquelle tous les mélanges étudiés ont été homogénéisés pendant au moins 60 min avant d'être mis en contact avec la zéolithe. Ainsi, nous avons pu mesurer de manière reproductible les quantités totales adsorbées et les compositions des phases gazeuses à l'équilibre. De ces données, les isothermes partielles et les compositions des

phases adsorbées ont été déterminées. La sélectivité d'adsorption du deutérium par rapport à l'hydrogène a pu ensuite être calculée en fonction du remplissage de l'adsorbant.

Les mesures effectuées sur les zéolithes NaX et NaA ont mis en évidence que la cinétique de coadsorption joue un rôle très important. Avec notre appareillage de coadsorption, qui ne permet pas une homogénéisation par convection forcée du mélange gazeux à travers le lit d'adsorbant, la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique de coadsorption dépend du niveau de remplissage du matériau. À faible remplissage (N^a < 20 molec.uc^{-1}), l'équilibre est atteint après 30 min de mise en contact du mélange gazeux avec l'adsorbant. En revanche, à plus fort remplissage (N^a> 80 molec.uc^{-1}), il faut attendre pas moins de 16 h pour atteindre l'équilibre, c'est-à-dire avoir une pression et une composition de la phase gazeuse stables.
En accord avec les données de la littérature, pour tous les matériaux et toutes les conditions expérimentales étudiées, le processus de coadsorption est toujours en faveur du deutérium. En revanche, la sélectivité varie en fonction du taux de remplissage, des propriétés des matériaux et de la température.

À faible remplissage et à 77 K, les mesures ont été réalisées avec un temps de contact gaz-solide de 30 min et les sélectivités correspondent bien à l'état d'équilibre thermodynamique. Elles montrent que le facteur clef pour avoir une sélectivité d'adsorption élevée dans ce domaine de remplissage (N^a< 20 molec.uc^{-1}) est la présence de cations compensateurs de charge. En effet, avec les zéolithes purement siliciques (CHA, MFI), les mêmes valeurs de sélectivités sont obtenues (1,5 ± 0,2). La présence de cations compensateurs permet d'augmenter significativement la sélectivité d'adsorption. Ainsi, pour les zéolithes FAU sodiques, la sélectivité pour le deutérium augmente avec la teneur en cations Na^+ : α(NaX) = 3,2 > α(NaY) = 2,6 > α(DAY) = 1,8. La variation de la sélectivité est encore plus marquée lorsque l'on change la nature du cation. La substitution du sodium par des cations de plus petite taille comme Li^+ ou Mg^{2+} par exemple permet d'augmenter considérablement la sélectivité d'adsorption (α(MgX) = 5,7 ; α(LiX) = 4,3). Au contraire, lorsque la taille des cations est plus importante (K^+ou Ba^{2+}), la sélectivité diminue (α(KX) = 2,8 ; α(BaX) = 2,4). Le type structural de zéolithe est aussi un facteur influant. La sélectivité de la zéolithe NaA (5,2) est supérieure à celle de NaX (3,2) bien qu'elles possèdent toutes deux des teneurs très proches en sodium. La variation de la sélectivité d'adsorption à faible remplissage est assez bien prédite à partir des isothermes d'adsorption des corps purs à l'aide de la théorie IAST. Ces résultats montrent que la sélectivité à faible remplissage et à 77 K est gouvernée par les différences d'interactions entre les molécules d'hydrogène et de deutérium et les cations compensateurs de charge. Cependant, la dépendance observée entre la sélectivité et l'affinité d'adsorption est plus complexe que celle prédite par le modèle de tamisage quantique. En effet, celui-ci prévoit une augmentation de la sélectivité avec la force d'interaction adsorbat-cation qui est elle-même reliée à la constante de Langmuir. Or, pour MgX et LiX, malgré des valeurs de constantes de Langmuir très différentes (facteur 100), leurs sélectivités sont proches. Ceci suggère que dans le cas des zéolithes, d'autres

facteurs doivent être pris en compte comme par exemple la distribution des cations, leur nombre, leur charge, etc.

À fort remplissage, toutes les mesures effectuées pour des temps de mise en contact gaz-solide de 30 min montrent que la sélectivité est plus faible et sa valeur est proche de 1,8 ± 0,2 quelle que soit la zéolithe étudiée. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que ce temps de contact n'est pas suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique. La valeur de sélectivité obtenue est dans ce cas fixée par la cinétique de coadsorption qui est limitée par la diffusion dans les micropores. Au début, le transfert de H_2est plus rapide que celui de D_2 en phase gazeuse donc il s'adsorbe d'abord en plus grande quantité. Cette première étape est suivie par une phase très longue de mise en équilibre au cours de laquelle D_2 se substitue progressivement au H_2 adsorbé. Malgré la présence des effets cinétiques, nous avons réalisé ces mesures à temps de contact court afin de nous rapprocher des conditions de fonctionnement du procédé de séparation industriel mis en œuvre au centre CEA de Valduc. La similarité des valeurs de sélectivités obtenues avec les différentes zéolithes montre qu'à fort remplissage et temps de contact court, la nature de l'adsorbant n'a pas une influence notable sur le facteur de séparation.
Pour étudier l'influence des paramètres physico-chimiques de l'adsorbant sur la sélectivité d'adsorption à fort remplissage et à l'équilibre thermodynamique, des mesures ont été réalisées à 77 K sur les zéolithes NaX et NaA avec des durées de mise en contact gaz-solide de 16 h. Dans ces conditions, les sélectivités mesurées varient beaucoup moins au cours du remplissage. Elle est quasiment constante avec la zéolithe NaX (3,4 ± 0,4) alors qu'elle diminue avec la zéolithe NaA (5,2 ± 0,5 à 3,8 ± 0,4). Ces valeurs obtenues à fort remplissage sont plus élevées que celles rapportées dans la littérature (2,2 ± 0,1). Ceci est probablement dû au fait que ces mesures n'ont pas été réalisées avec des durées de mise en contact suffisamment longues pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Les sélectivités mesurées à fort remplissage sont supérieures à celles prédites à partir des équilibres d'adsorption des corps purs à l'aide de la théorie IAST (2,1 pour NaX et 2,6 pour NaA). Des mesures réalisées à d'autres compositions confirment que la phase adsorbée ne se comporte pas de manière idéale. L'écart à l'idéalité reste cependant assez faible.

L'effet de la température sur la sélectivité d'adsorption a été étudié à fort remplissage sur les zéolithes NaX et NaA. Comme attendu, la sélectivité d'adsorption augmente lorsque la température diminue, pour atteindre des valeurs proches de 20 à 45 K dans le cas de la zéolithe NaA. Dans le domaine de température étudié, $\ln(\alpha)$ varie linéairement avec 1/T, en accord avec la loi de van 't Hoff. La comparaison des valeurs expérimentales d'enthalpie et d'entropie de coadsorption avec celles obtenues à partir des équilibres d'adsorption des corps purs suggère que l'écart à l'idéalité observé serait d'origine entropique. Pour la zéolithe NaA, le modèle de tamisage quantique peut permettre de prédire la sélectivité à une température donnée, connaissant le diamètre d'ouverture de pore. En revanche, ce n'est pas le cas avec la zéolithe NaX.

Quelques recommandations pratiques peuvent être tirées de cette étude. En ce qui concerne les paramètres opératoires du procédé de séparation par adsorption sélective

sur les zéolithes comme NaX et NaA, la principale recommandation est d'utiliser des durées de mise en contact gaz-solide très longues pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique et ainsi accéder à la sélectivité maximale. Augmenter la durée de mise en contact est d'autant plus favorable à l'efficacité de la séparation que la température d'adsorption est basse. Quant à la recherche de nouveaux adsorbants encore plus performants, il faut privilégier les matériaux à petits pores et faible rapport Si/Al, c'est-à-dire riches en cations compensateurs de charge.

Pour ce qui concerne la suite de ces travaux, plusieurs axes de recherche sont à développer. D'abord, du point de vue technique, des modifications de l'appareillage de coadsorption sont à effectuer. Pour réduire le temps de mise en équilibre, il peut être envisagé de rajouter un système d'homogénéisation forcée du mélange gazeux.
Les mesures de coadsorption effectuées sur les zéolithes NaX et NaA doivent être approfondies en étudiant notamment l'influence de la composition du mélange à des températures inférieures à 77 K.
Ce travail a montré l'importance de la cinétique de coadsorption. C'est dans cette direction que les travaux doivent maintenant s'orienter. D'une part, le suivi de la pression au cours du temps doit être réalisé sur l'appareillage manométrique afin d'accéder aux coefficients de diffusion. D'autre part, un appareillage de chromatographie frontale sur colonne d'adsorbant à lit fixe et à température cryogénique devra être conçu et mis au point au laboratoire. Les mesures de courbes de perçage permettront de s'approcher des conditions de fonctionnement du procédé industriel.
Enfin, l'exploration de nouveaux matériaux adsorbants doit être maintenue. Tout d'abord, d'autres zéolithes plus riches en cations comme la zéolithe LSX (*Low silica X*, Si/Al = 1) pourraient être étudiées sous forme sodique ou échangées avec d'autres cations. Ensuite, ces travaux doivent s'orienter vers l'utilisation de zéolithes cationiques à faible taille de pores comme les zéolithes de structure CHA et LTA partiellement échangées avec divers cations. D'autres types de solides poreux comme les MOFs peuvent aussi être envisagés. L'utilisation de ces matériaux à petits pores permettra d'atteindre des tailles de pores suffisamment réduites ($3,0 < d < 3,4$ Å), ce qui pourrait permettre d'exacerber les effets de tamisage quantique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] P. Verzaux, "Le Tritium, Isotope de l'Hydrogène de Masse 3. Bibliographie et mise au point," *J. Phys. Radium*, vol. 13, no. 2, pp. 94–106, 1952.

[2] P. Camp, E. Belonohy, I. S. Carvalho, S. Knipe, X. Lefebvre, S. A. Medley, R. Olney, S. Romanelli, R. C. R. Shaw, and R. Smith, "ITER-like Tokamak Exhaust Gases in JET Active Gas Handling System : Process Optioneering.," *Fusion Sci. Technol.*, vol. 71, no. 4, pp. 457–466, 2017.

[3] H. Albrecht and E. Hutter, "Tritium Recovery from an ITER Test Blanket," *Fusion Eng. Des.*, vol. 49, pp. 769–773, 1999.

[4] D. Demange, R. Antunes, O. Borisevich, L. Frances, D. Rapisarda, A. Santucci, and M. Utili, "Tritium extraction technologies and DEMO requirements," *Fusion Eng. Des.*, pp. 1–5, 2016.

[5] L. Harris, W. Jost, and R. W. B. Pearse, "Separation Of hydrogen Isotopes Bydiffusion Through Palladium," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 19, no. 12, pp. 1–4, 1933.

[6] A. I. Miller, "Heavy Water: A Manufacturers' Guide for the Hydrogen Century," *Can. Nucl. Soc. Bull.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–14, 2001.

[7] H. Oh and M. Hirscher, "Quantum Sieving for Separation of Hydrogen Isotopes Using MOFs," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, no. 27, pp. 4278–4289, 2016.

[8] D. Basmadjian, "Adsorption Equilibria of Hydrogen, Deuterium, and their Mixtures. Part II," *Can. J. Chem.*, vol. 38, no. 1960, pp. 141–148, 1969.

[9] K. Kotoh, T. Nishikawa, and Y. Kashio, "Multi-component Adsorption Characteristics of Hydrogen Isotopes on Synthetic Zeolite 5A-type at 77.4K," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 4, pp. 435–441, 2002.

[10] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd ed. CRC Press/Taylor and Francis, 2012.

[11] R. Viallard, G. Boussières, M. Haïssinsky, G. Pannetier, and P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale - Tome 1: Généralités, Air, Eau, Hydrogène, Deutérium, Tritium, Hélium & Gaz Inertes*, Masson & C. 1956.

[12] I. Alekseev, E. Arkhipov, S. Bondarenko, O. Fedorchenko, V. Ganzha, K. Ivshin, P. Kammel, P. Kravtsov, C. Petitjean, V. Trofimov, A. Vasilyev, T. Vasyanina, A. Vorobyov, and M. Vznuzdaev, "Cryogenic Distillation Facility for Isotopic Purification of Protium and Deuterium," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 86, no. 12, 2015.

[13] H. K. Rae, "Selecting Heavy Water Processes," *ACS Symp. Ser. 68, Am. Chem. Soc. Washingt.*, pp. 1–26, 1978.

[14] M. Palomino, A. Corma, J. L. Jordá, F. Rey, and S. Valencia, "Zeolite Rho: a Highly Selective Adsorbent for CO2/CH4 Separation Induced by a Structural Phase Modification," *Chem. Commun. (Camb).*, vol. 48, no. 2, pp. 215–217, 2012.

[15] Z. Xue, Z. Li, J. Ma, X. Bai, Y. Kang, W. Hao, and R. Li, "Effective Removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} Ions by Mesoporous LTA Zeolite," *Desalination*, vol. 341, no. 1, pp. 10–18, 2014.

[16] S. Shirazian and S. N. Ashrafizadeh, "LTA and Ion-exchanged LTA Zeolite Membranes for Dehydration of Natural Gas," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 22, pp. 132–137, 2015.

[17] L.-M. Sun and F. Meunier, "Adsorption - Aspects théoriques," *Tech. l'ingénieur*, 2003.

[18] J.-P. Bellat, "Study of Selective Adsorption of Gases by Calorimetry," in *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, vol. 154, 2013, pp. 273–318.

[19] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.

[20] B. Schmitz, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, G. Férey, and M. Hirscher, "Heat of adsorption for hydrogen in microporous high-surface-area materials," *ChemPhysChem*, vol. 9, no. 15, pp. 2181–2184, 2008.

[21] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, 1998.

[22] P. M. Mathias, R. Kumar, J. D. Moyer, J. M. Schork, S. R. Srinivasan, S. R. Auvil, and O. Talu, "Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite," vol. 5885, no. 95, pp. 2477–2483, 1996.

[23] A. Bossy and D. Tondeur, "Adsorption simultanée de plusieurs gaz," *Groupe Français Génie des Procédés*, vol. 3, no. 9, pp. 48–53, 1989.

[24] A. L. Myers and J. M. Prausnitz, "Thermodynamics of mixed gas adsorption," *AIChE J.*, vol. 11, no. 1, pp. 121–127, 1965.

[25] C. M. Simon, B. Smit, and M. Haranczyk, "PyIAST: Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 200, pp. 364–380, 2016.

[26] V. Cottier, "Coadsorption sélective en phase gazeuse par les zéolithes.," Université de Bourgogne, 1996.

[27] Y. Wang and S. K. Bhatia, "Quantum effect-mediated hydrogen isotope mixture separation in slit pore nanoporous materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 33, pp. 14953–14962, 2009.

[28] J. Chen, L. S. Loo, and K. Wang, "An ideal absorbed solution theory (IAST) study of adsorption equilibria of binary mixtures of methane and ethane on a templated carbon," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 4, pp. 1209–1212, 2011.

[29] Y. T. Yeh and R. T. Yang, "Diffusion in zeolites containing mixed cations," *AIChE J.*, vol. 35, no. 10, pp. 1659–1666, 1989.

[30] A. M. Goulay, J. Tsakiris, and E. Cohen de Lara, "Molecular Interactions in Nanoporous Adsorbents. Adsorption of N2 and O2 in Zeolites with Cavities or Channels: $Na_{12}A$, Ca_6A, NaX and Decationated Mordenite," *Langmuir*, no. 12, pp. 371–378, 1996.

[31] O. Cheung, Z. Bacsik, P. Krokidas, A. Mace, A. Laaksonen, and N. Hedin, "K^+ exchanged zeolite ZK-4 as a highly selective sorbent for CO_2," *Langmuir*, vol. 30, no. 32, pp. 9682–9690, 2014.

[32] S. J. Lucki, W. E. Gar, and N. Y. Chen, "Dewaxing of oils by shape selective cracking and hydrocracking over zeolites ZSM-5 and ZSM-8," 1972.

[33] H. Kagita, T. Ohba, T. Fujimori, H. Tanaka, K. Hata, S. Taira, H. Kanoh, D. Minami, Y. Hattori, T. Itoh, H. Masu, M. Endo, and K. Kaneko, "Quantum Molecular Sieving E ff ects of H 2 and D 2 on Bundled and Nonbundled Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 20918–20922, 2012.

[34] M. Schlichtenmayer, B. Streppel, and M. Hirscher, "Hydrogen physisorption in high SSA microporous materials - A comparison between AX-21-33 and MOF-177 at cryogenic conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 586–591, 2011.

[35] X. Zhao, S. Villar-Rodil, A. J. Fletcher, and K. M. Thomas, "Kinetic isotope effect for H_2 and D_2 quantum molecular sieving in adsorption/desorption on porous carbon materials.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 20, pp. 9947–55, 2006.

[36] I. Krkljus, T. Steriotis, G. Charalambopoulou, A. Gotzias, and M. Hirscher, "H_2/D_2 adsorption and desorption studies on carbon molecular sieves with different pore structures," *Carbon N. Y.*, vol. 57, pp. 239–247, 2013.

[37] F. Stéphanie-Victoire and E. C. De Lara, "Adsorption and coadsorption of molecular hydrogen isotopes in zeolites. II. Infrared analyses of H_2, HD, and D_2 in NaA," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 15, pp. 6469–6475, 1998.

[38] H. Oh, "Nanoporous Materials for Hydrogen Storage and H2/D2 Isotope Separation," 2014.
[39] R. M. Barrer, E. K. Rideal, and P. R. S. L. A, "The interaction of hydrogen with micro-crystalline charcoal—I," *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.*, vol. 149, no. 867, pp. 231–253, 1935.
[40] J. J. M. Beenakker, V. D. Borman, and S. Y. Krylov, "Molecular transport in subnanometer pores: zero-point energy, reduced dimensionality and quantum sieving," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 232, no. 4, pp. 379–382, 1995.
[41] Q. Wang, S. R. Challa, D. S. Sholl, and J. K. Johnson, "Quantum Sieving in Carbon Nanotubes and Zeolites," pp. 2–5, 1999.
[42] S. R. Challa, D. S. Sholl, and J. K. Johnson, "Light isotope separation in carbon nanotubes through quantum molecular sieving," vol. 63, pp. 1–9, 2001.
[43] J. Teufel, "Experimental investigation of H2/D2 isotope separation by cryo- adsorption in metal-organic frameworks," 2012.
[44] M. Giraudet, I. Bezverkhyy, G. Weber, C. Dirand, M. Macaud, and J. Bellat, "D_2/H_2 adsorption selectivity on FAU zeolites at 77.4 K: Influence of Si/Al ratio and cationic composition," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 270, no. May, pp. 211–219, 2018.
[45] I. Krkljus and M. Hirscher, "Characterization of hydrogen/deuterium adsorption sites in nanoporous Cu-BTC by low-temperature thermal-desorption mass spectroscopy," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 142, no. 2–3, pp. 725–729, 2011.
[46] A. K. Itta, H. H. Tseng, and M. Y. Wey, "Effect of dry/wet-phase inversion method on fabricating polyetherimide-derived CMS membrane for H_2/N_2 separation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 4, pp. 1650–1658, 2010.
[47] X. Xiao and L. K. Heung, "Cryogenic Adsorption of Hydrogen Isotopes Over Nano-Structureds Materials," *Fusion Sci. Technol.*, vol. 60, no. 4, pp. 1415–1418, 2011.
[48] X. Z. Chu, Y. P. Zhou, Y. Z. Zhang, W. Su, Y. Sun, and L. Zhou, "Adsorption of hydrogen isotopes on micro- and mesoporous adsorbents with orderly structure," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22596–22600, 2006.
[49] S. R. Challa, D. S. Sholl, and J. K. Johnson, "Adsorption and separation of hydrogen isotopes in carbon nanotubes: Multicomponent grand canonical Monte Carlo simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 2, p. 814, 2002.
[50] T. D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Elsevier Ltd, 1999.
[51] Y. Nobuta, Y. Hatano, M. Matsuyama, S. Abe, S. Akamaru, Y. Yamauchi, T. Hino, S. Suzuki, and M. Akiba, "Tritium retention properties of tungsten, graphite and co-deposited carbon film," *Fusion Eng. Des.*, vol. 89, no. 7–8, pp. 1516–1519, 2014.
[52] H. P. Boehm, "Carbon Surface Chemistry," in *Graphite and Precursors*, P. Delhaès, Ed. Gordon and Breach Science, 2001, pp. 141–148.
[53] Masakatsu Saeki, "Influence of radiation damage on diffusivity of tritium in graphite," *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 34, no. 4, pp. 739–742, 1983.
[54] J. Roth, E. Tsitrone, T. Loarer, V. Philipps, S. Brezinsek, A. Loarte, G. F. Counsell, R. P. Doerner, K. Schmid, and V. Olga, "Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures.", 2008, Plasma Phys. Control. Fusion, 50, 10, 103001
[55] W. Lutz, "Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties - A case revisited," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, 2014.
[56] R. T. Yang, *Adsorbents - Fundaments and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2003.
[57] M. Park, S. H. Kim, N. H. Heo, and S. Komarneni, "Synthesis of Zeolite Rho: Aging Temperature Effect," *J. Porous Mater.*, vol. 3, pp. 151–155, 1996.
[58] C. Baerlocher and L. B. McCusker, "Database of Zeolite Structures," *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)*, 2001. .
[59] M. Guisnet and F. R. Ribeiro, *Les Zéolithes : Un Nanomonde au Service de la Catalyse*. EDP Sciences, 2006.
[60] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry, and Use*. Wiley-Interscience, 1974.
[61] A. R. Loiola, J. C. R. A. Andrade, J. M. Sasaki, and L. R. D. da Silva, "Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 367, no. 1, pp. 502–508, 2012.
[62] K. Kotoh and K. Kudo, "Multi-column Adsorption Systems with Condenser for Tritiated Water Vapor Removal," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 12, pp. 993–1002, 1996.

[63] K. Kotoh, S. Takashima, and Y. Nakamura, "Molecular-sieving effect of zeolite 3A on adsorption of H2, HD and D2," *Fusion Eng. Des.*, vol. 84, no. 7–11, pp. 1108–1112, 2009.

[64] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, and T. L. Thomas, "Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 23, pp. 5963–5972, 1956.

[65] B. Said, T. Cacciaguerra, F. Tancret, F. Fajula, and A. Galarneau, "Size control of self-supported LTA zeolite nanoparticles monoliths," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 227, pp. 176–190, 2016.

[66] L. H. Singh, C. S. Sundar, and G. Amarendra, "Local structure and magnetic properties of cubic iron oxide nanoparticles formed in zeolite as deduced using ...," no. July 2014, 2013.

[67] S. Shirazian and S. N. Ashrafizadeh, "Synthesis of substrate-modified LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas," *Fuel*, vol. 148, pp. 112–119, 2015.

[68] S. Esposito, A. Marocco, G. Dell'Agli, B. De Gennaro, and M. Pansini, "Relationships between the water content of zeolites and their cation population," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 202, pp. 36–43, 2015.

[69] Z. Dizdar and S. Končar-Djurdjević, "Sorption of potassium on synthetic 4A zeolite from water and water-dimethyl sulphoxide (DMSO) mixtures," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 35, no. 11, pp. 3899–3910, 1973.

[70] R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press inc. (London) LTD., 1978.

[71] D. Nibou, S. Amokrane, H. Mekatel, and N. Lebaili, "Elaboration and characterization of solid materials of types zeolite NaA and faujasite NaY exchanged by zinc metallic ions Zn^{2+}," *Phys. Procedia*, vol. 2, no. 3, pp. 1433–1440, 2009.

[72] I. J. Gal, O. Jankovic, S. Malcic, P. Radovanov, and M. Todorovic, "Ion-Exchange Equilibria of Synthetic 4A Zeolite with Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} and Zn^{2+} Ions," 1970.

[73] X. Du, X. Gao, H. Zhang, X. Li, and P. Liu, "Effect of cation location on the hydrothermal stability of rare earth-exchanged Y zeolites," *Catal. Commun.*, vol. 35, pp. 17–22, 2013.

[74] E. Pantatosaki, G. K. Papadopoulos, H. Jobic, and D. N. Theodorou, "Combined atomistic simulation and quasielastic neutron scattering study of the low-temperature dynamics of hydrogen and deuterium confined in NaX zeolite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 37, pp. 11708–11715, 2008.

[75] R. M. Barrer and H. Vllliger, "The crystal structure of the synthetic zeolite l," *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.*, vol. 128, no. 3–6, pp. 352–370, 1969.

[76] V. Y. Prokof'ev and N. E. Gordina, "Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide," *Appl. Clay Sci.*, vol. 101, pp. 44–51, 2014.

[77] A. J. W. Physick, D. J. Wales, S. H. R. Owens, J. Shang, P. A. Webley, T. J. Mays, and V. P. Ting, "Novel low energy hydrogen-deuterium isotope breakthrough separation using a trapdoor zeolite," *Chem. Eng. J.*, vol. 288, pp. 161–168, 2016.

[78] K. Kotoh and K. Kudo, "Multi-Component Adsorption Behavior of Hydrogen Isotopes on Zeolite 5A and 13X at 77 . 4 K," *Fusion Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 148–151, 2005.

[79] K. Kotoh, S. Takashima, T. Sakamoto, and T. Tsuge, "Multi-component behaviors of hydrogen isotopes adsorbed on synthetic zeolites 4A and 5A at 77.4 K and 87.3 K," *Fusion Eng. Des.*, vol. 85, no. 10–12, pp. 1928–1934, 2010.

[80] A. V. A. Kumar, H. Jobic, and S. K. Bhatia, "Quantum Effects on Adsorption and Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Microporous Materials," *J. Phys. Chem.*, vol. 110, pp. 16666–16671, 2006.

[81] A. V. A. Kumar, H. Jobic, and S. K. Bhatia, "Quantum effect induced kinetic molecular sieving of hydrogen and deuterium in microporous materials," *Adsorption*, vol. 13, no. 5–6, pp. 501–508, 2007.

[82] Y. Kawamura, Y. Edao, Y. Iwai, T. Hayashi, and T. Yamanishi, "Hydrogen and water vapor adsorption properties on cation-exchanged mordenite for use to a tritium recovery system," *Fusion Eng. Des.*, vol. 89, no. 7–8, pp. 1539–1543, 2014.

[83] Y. Kawamura, Y. Onishi, K. Okuno, and T. Yamanishi, "Hydrogen isotope separation capability of low temperature mordenite column for gas chromatograph," vol. 83, pp. 1384–1387, 2008.

[84] R. Xiong, R. Balderas, L. Zhang, P. Li, Y. Yao, G. Sang, C. Chen, T. Tang, D. Luo, and M. Hirscher, "Microporous and Mesoporous Materials Thermodynamics , kinetics and selectivity of H 2 and D 2 on zeolite 5A below," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 264, no. October 2017, pp. 22–27, 2018.

[85] P. Kowalczyk, A. P. Terzyk, P. A. Gauden, S. Furmaniak, E. Pantatosaki, and G. K. Papadopoulos,

"Intrinsic D_2/H_2 Selectivity of NaX Zeolite : Interplay between Adsorption and Kinetic Factors," 2015.

[86] M. A. Levin, T. S. Yakubov, M. B. Gorbunov, V. A. Gorlov, A. P. Gai, and V. V Serpinskii, "Study of the equilibrium adsorption of a binary mixture of H2-D2 on zeolite NaX at elevated pressure," no. 3, pp. 447–452, 1989.

[87] D. Noguchi, H. Tanaka, A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, "Quantum sieving effect of three-dimensional Cu-based organic framework for H_2 and D_2," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 20, pp. 6367–6372, 2008.

[88] A. Farjoo, J. A. Sawada, and S. M. Kuznicki, "Manipulation of the pore size of clinoptilolite for separation of ethane from ethylene," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 138, pp. 685–688, 2015.

[89] S. T. Meek, J. A. Greathouse, and M. D. Allendorf, "Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 249–267, 2011.

[90] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks," *Acc Chem Res*, vol. 43, no. 1, pp. 58–67, 2010.

[91] W. L. Queen, E. D. Bloch, C. M. Brown, M. R. Hudson, J. A. Mason, L. J. Murray, A. J. Ramirez-Cuesta, V. K. Peterson, and J. R. Long, "Hydrogen adsorption in the metal–organic frameworks Fe2(dobdc) and Fe2(O2)(dobdc)," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 14, p. 4180, 2012.

[92] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, and O. M. Yaghi, "High H2 adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 30, pp. 4745–4749, 2005.

[93] N. L. Rosi and J. Eckert, "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. E117–E130, 2010.

[94] H. W. Langmi, A. Walton, S. R. Johnson, D. Book, J. D. Speight, P. P. Edwards, I. Gameson, P. A. Anderson, and I. R. Harris, "H ydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO," vol. 357, pp. 710–715, 2003.

[95] N. Lock, Y. Wu, M. Christensen, L. J. Cameron, V. K. Peterson, A. J. Bridgeman, C. J. Kepert, and B. B. Iversen, "Elucidating negative thermal expansion in MOF-5," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 39, pp. 16181–16186, 2010.

[96] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, and R. A. Fischer, "Flexible metal–organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 6062–6096, 2014.

[97] D. Liu, W. Wang, J. Mi, C. Zhong, Q. Yang, and D. Wu, "Quantum sieving in metal-organic frameworks: A computational study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 1, pp. 434–442, 2012.

[98] J. Teufel, H. Oh, M. Hirscher, M. Wahiduzzaman, L. Zhechkov, A. Kuc, T. Heine, D. Denysenko, and D. Volkmer, "MFU-4 - A Metal-Organic Framework for Highly Effective H 2 /D 2 Separation," *Adv. Mater.*, p. n/a-n/a, 2012.

[99] I. Savchenko, A. Mavrandonakis, T. Heine, H. Oh, J. Teufel, and M. Hirscher, "Hydrogen isotope separation in metal-organic frameworks: Kinetic or chemical affinity quantum-sieving?," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 216, pp. 133–137, 2014.

[100] H. Oh, K. S. Park, S. B. Kalidindi, R. a. Fischer, and M. Hirscher, "Quantum cryo-sieving for hydrogen isotope separation in microporous frameworks: an experimental study on the correlation between effective quantum sieving and pore size," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 10, p. 3244, 2013.

[101] G. Garberoglio, "Quantum sieving in organic frameworks," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 467, no. 4–6, pp. 270–275, 2009.

[102] S. A. Fitzgerald, C. J. Pierce, J. L. C. Rowsell, E. D. Bloch, and J. A. Mason, "Highly selective quantum sieving of D2 from H2 by a metal-organic framework as determined by gas manometry and infrared spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 25, pp. 9458–9464, 2013.

[103] J. Y. Kim, L. Zhang, R. Balderas-xicohte, J. Park, and M. Hirscher, "Selective Hydrogen Isotope Separation via Breathing Transition in MIL-53(Al)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, no. 139, pp. 17743–17746, 2017.

[104] H. Oh, I. Savchenko, A. Mavrandonakis, T. Heine, and M. Hirscher, "Highly effective hydrogen isotope separation in nanoporous metal-organic frameworks with open metal sites: Direct measurement and theoretical analysis," *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 761–770, 2014.

[105] V. K. Peterson, C. M. Brown, Y. Liu, and C. J. Kepert, "Structural Study of D_2 within the Trimodal Pore System of a Metal Organic Framework," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 8851–8857, 2011.

[106] V. K. Peterson, Y. Liu, C. M. Brown, and C. J. Kepert, "Neutron Powder Diffraction Study of D2 Sorption in Cu3(1,3,5-benzenetricarboxylate)2," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 49, pp. 15578–15579, 2006.

[107] I. Hamerton, J. N. Hay, B. J. Howlin, J. R. Jones, S. Lu, G. A. Webb, and M. G. Bader, "A tritium – hydrogen exchange procedure for determining the concentration of exchangeable sites on PAN based carbon fibres," vol. 9, no. 1997, pp. 281–290, 2016.

[108] L. Dong, Y. Xie, L. Du, W. Li, and Z. Tan, "Theoretical investigation of isotope exchange reaction in tritium-contaminated mineral oil in vacuum pump," *J. Hazard. Mater.*, vol. 287, pp. 42–50, 2015.

[109] X. Du and E. Wu, "Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 9, pp. 1692–1699, 2007.

[110] B. Zajec, R. Rozman, and V. Nemani, "Quantification of hydrogen in a gas mixture of noble gases," vol. 101, pp. 445–450, 2014.

[111] C. Baerlocher, L. McCusker, and D. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, vol. 12. 2007.

[112] M. D. Foster, I. Rivin, M. M. J. Treacy, and O. D. Friedrichs, "A geometric solution to the largest-free-sphere problem in zeolite frameworks," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 90, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 32–38, 2006.

[113] J. M. Salazar, S. Lectez, C. Gauvin, M. Macaud, and J. P. Bellat, "Adsorption of hydrogen isotopes in the zeolite NaX : experiments and simulations."

[114] F. Brandani, D. Ruthven, and C. G. Coe, "Measurement of Adsorption Equilibrium by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 1 : Single-Component Systems," pp. 1451–1461, 2003.

[115] D. Koh, B. R. Pimentel, V. P. Babu, N. Stephenson, S. W. Chai, A. Rosinski, and R. P. Lively, "Microporous and Mesoporous Materials Sub-ambient air separation via Li þ exchanged zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 256, pp. 140–146, 2018.

[116] I. Weinrauch, I. Savchenko, D. Denysenko, S. M. Souliou, M. Le Tacon, L. L. Daemen, M. Hirscher, T. Heine, Y. Cheng, A. Mavrandonakis, D. Volkmer, and G. Schu, "Capture of heavy hydrogen isotopes in a metal-organic framework with active Cu(I) sites," pp. 1–7, 2017.

[117] Y. H. Yeom, S. B. Jang, Y. Kim, and K. Seff, "Three Crystal Structures of Vacuum-Dehydrated Zeolite X , M 46 Si 100 Al 92 O 384 , M) Mg 2 + ," vol. 5647, no. 97, pp. 6914–6920, 1997.

[118] Y. Li and R. T. Yang, "Hydrogen Storage in Low Silica Type X Zeolites," pp. 17175–17181, 2006.

[119] T. Frising and P. Leflaive, "Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 27–63, 2008.

[120] A. Eldewik, J. M. Hook, N. K. Singh, and R. F. Howe, "Multinuclear solid-state NMR study of cadmium- and lead-exchanged LTA zeolites," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 37, pp. S63–S68, 1999.

[121] K. R. Franklin and R. P. Townsend, "Multicomponent ion exchange in zeolites. Part 4. - The Exchange of magnesium ions in zeolites X and Y.," *J. Chem. Soc.*, vol. 84, no. 8, pp. 179–193, 1988.

[122] G. Weber, F. Benoit, J.-P. Bellat, C. Paulin, P. Mougin, and M. Thomas, "Selective adsorption of ethyl mercaptan on NaX zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 190, no. 1–3, pp. 184–192, 2008.

[123] K. Kotoh, M. Tanaka, S. Takashima, T. Tsuge, Y. Asakura, T. Uda, and T. Sugiyama, "Verification of hydrogen isotope separation by pressure swing adsorption process : Successive volume reduction of isotopic gas mixture using SZ-5A column," *Fusion Eng. Des.*, vol. 86, no. 12, pp. 2799–2804, 2011.

[124] T. Lipman, "An Overview of Hydrogen Production and Storage Systems with Renewable Hydrogen Case Studies," *Clean Energy States Alliance*, p. 32, 2011.

[125] D. M. Ruthven, "Principles of Adsorption and Adsorption processes." Wiley-Interscience, p. 433, 1984.

[126] K. S. Walton and D. S. Sholl, "Predicting Multicomponent Adsorption: 50 years of the Ideal Adsorbed Theory," *Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 61, no. 9, pp. 2757–2761, 2015.

[127] D. H. Weitzel, J. W. Draper, O. E. Park, K. D. Timmerhaus, and C. C. Van Valin, "Catalysis of the Ortho-Parahydrogen Conversion," in *Advances in Cryogenic Engineering, vol. 2*, Springer, Boston, MA, 1960.

[128] W. J. Haubach, C. M. Knobler, A. Katorski, and D. White, "The Low-Temperature Chromatographic Separation of the Isotopic Hydrogens," vol. 2, pp. 1398–1402, 1966.

[129] P. C. Souers, *Hydrogen Properties for Fusion Energy*. Berkeley and Los Angeles, California: University of California Press, 1986.

[130] A. Goulay and E. C. De Lara, "Adsorption and Coadsorption of Molecular Hydrogen," pp. 7255–7259, 1998.

ANNEXES

Caractérisation des adsorbants

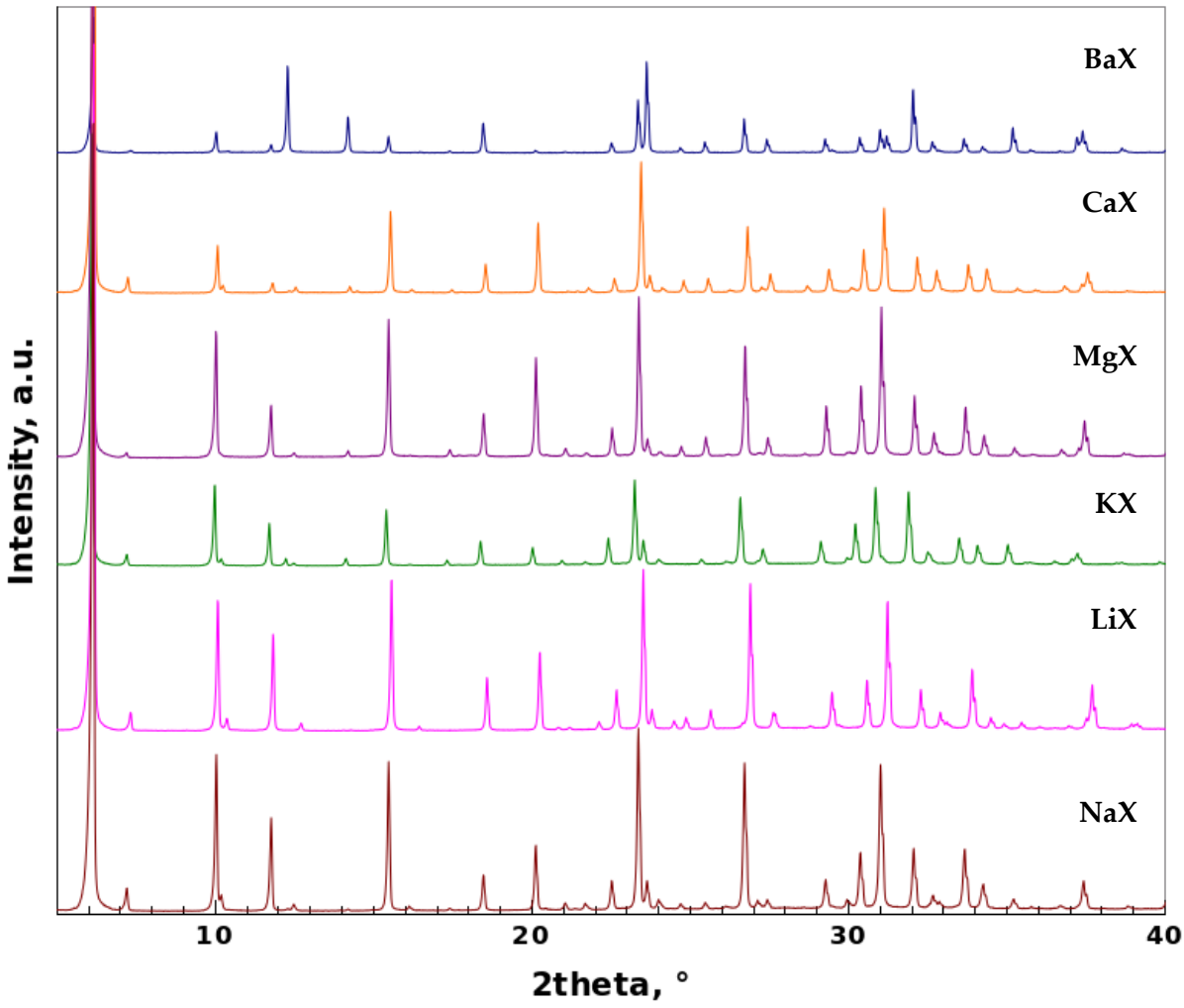


Figure A – Diffractogrammes de rayons X des zéolithes FAU préparées et étudiées pour la séparation des isotopes de l'hydrogène par adsorption sélective.

Isothermes d'adsorption des corps purs pour les zéolithes FAU échangées.

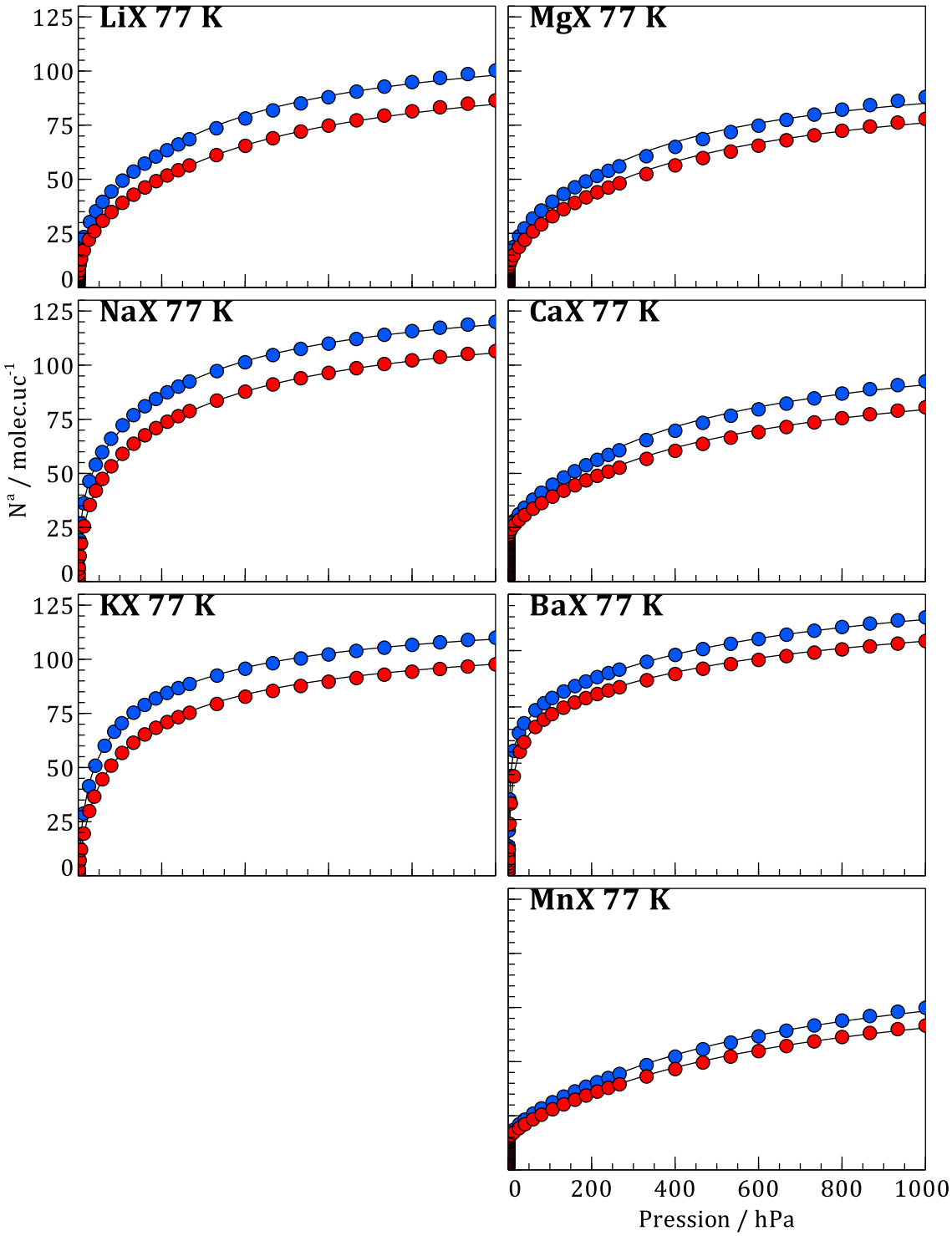


Figure B – Isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène purs par les zéolithes FAU échangées à 77 K. En bleu – D_2 pur, en rouge – H_2 pur. Les lignes continues représentent les ajustements obtenus à l'aide du modèle de Langmuir à double sites.

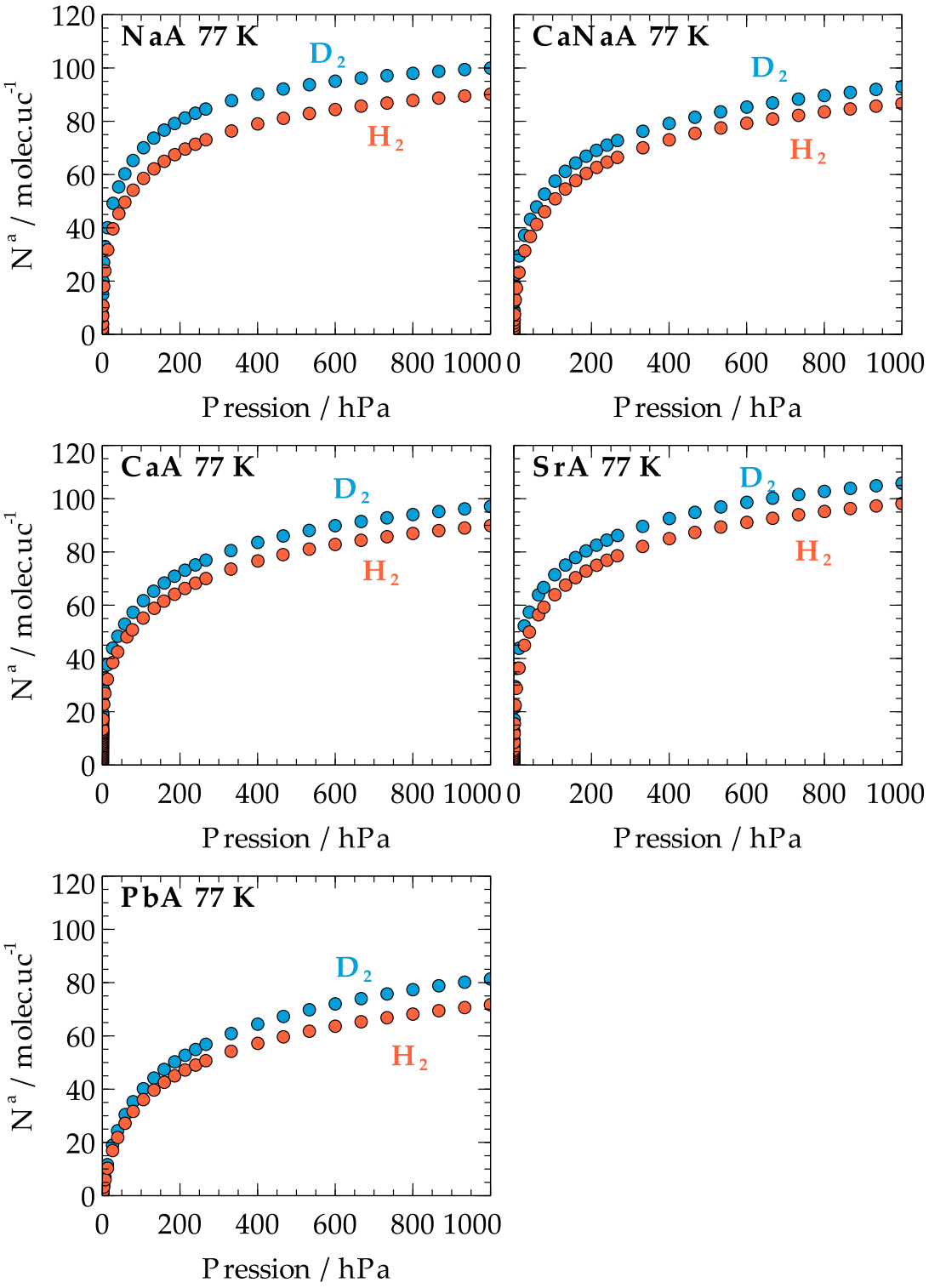


Figure C - Isothermes d'adsorption des isotopes de l'hydrogène purs par les zéolithes LTA échangées à 77 K. En bleu – D_2 pur, en rouge – H_2 pur.

ECOLE DOCTORALE
CARNOT - PASTEUR

Titre : Coadsorption de l'hydrogène et du deutérium sur zéolithes à températures cryogéniques : effet des propriétés de l'adsorbant sur la sélectivité

Mots-clefs : *coadsorption ; isotopes de l'hydrogène ; températures cryogéniques ; sélectivité ; séparation ; zéolithes.*

Résumé : L'adsorption de l'hydrogène et du deutérium purs ou en mélanges a été étudiée sur une série de zéolithes en faisant varier différents paramètres (taille et géométrie des pores, rapport Si/Al, nature du cation compensateur de charge).
Les sélectivités d'adsorption ont été déterminées dans un large domaine de pression (0,1 – 1000 hPa) et de température (45 – 100 K) à l'aide une technique originale basée sur le couplage de la manométrie et de la spectrométrie de masse conçue et mise au point au laboratoire. En accord avec les données de la littérature, pour tous les matériaux et toutes les conditions expérimentales étudiées, le processus de coadsorption est toujours en faveur du deutérium. En revanche, la sélectivité varie en fonction du taux de remplissage, des propriétés des matériaux et de la température. La cinétique de coadsorption joue un rôle très important sur la sélectivité d'adsorption et ce tout particulièrement dans le domaine de fort remplissage.
Ces travaux ont permis d'identifier les paramètres de l'adsorbant et les conditions opératoires qui permettront le développement d'un procédé de séparation efficace des isotopes de l'hydrogène par adsorption sélective.

Title: Coadsorption of hydrogen and deuterium on zeolites at cryogenic temperatures: influence of the sorbent's properties on selectivity

Keywords: *coadsorption; hydrogen isotopes; separation; cryogenic temperatures; selectivity; zeolites.*

Abstract: The adsorption of hydrogen and deuterium (single gases and mixtures) was studied on a series of zeolites with varied parameters (Si/Al ratio, nature of the charge-compensating cation, pore geometry and diameter of pore aperture). Thermodynamic adsorption selectivities towards deuterium with respect to hydrogen were measured in a large pressure range (0.1 – 1000 hPa) and for several temperatures (45 – 100 K). The adsorption selectivity was assessed using direct coadsorption measurements performed by manometry coupled with mass spectrometry. For all studied zeolites and experimental conditions, the coadsorption process is selective towards deuterium, in agreement with the literature. However, the adsorption selectivity depends on the loading, the sorbent's properties and the temperature. We have found that the coadsorption kinetics strongly influences the adsorption selectivity, especially at high loading. This work gives the guidelines for the choice of the formulation of materials and the optimal operating conditions for having an efficient separation of hydrogen isotopes using zeolite-based adsorbents.

UBFC UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
Université Bourgogne Franche-Comté
32, avenue de l'Observatoire
25000 Besançon