

# **THESE**

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

pour l'obtention

du diplôme de DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

soutenue publiquement le 30 juin 2000

par

**Franck MORFIN**

---

**COMBUSTION CATALYTIQUE DE L'HYDROGENE  
COMME PARADE AU RISQUE DE DEFLAGRATION  
DANS L'ENCEINTE DE CONFINEMENT D'UN REACTEUR NUCLEAIRE  
EN SITUATION D'ACCIDENT GRAVE  
Etude de l'empoisonnement des catalyseurs en atmosphère représentative**

---

Jury : Monsieur E. GARBOWSKI, président

Monsieur D. BOULAUD, rapporteur

Monsieur M. FORISSIER, rapporteur

Monsieur B. A. ECKARDT

Monsieur S. GUIEU

Monsieur A. J. RENOUPREZ

Monsieur J. C. SABROUX

# **THESE**

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

pour l'obtention

du diplôme de DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

soutenue publiquement le 30 juin 2000

par

**Franck MORFIN**

---

**COMBUSTION CATALYTIQUE DE L'HYDROGENE  
COMME PARADE AU RISQUE DE DEFLAGRATION  
DANS L'ENCEINTE DE CONFINEMENT D'UN REACTEUR NUCLEAIRE  
EN SITUATION D'ACCIDENT GRAVE  
Etude de l'empoisonnement des catalyseurs en atmosphère représentative**

---

Jury : Monsieur E. GARBOWSKI, président

Monsieur D. BOULAUD, rapporteur

Monsieur M. FORISSIER, rapporteur

Monsieur B. A. ECKARDT

Monsieur S. GUIEU

Monsieur A. J. RENOUPREZ

Monsieur J. C. SABROUX

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

Président de l'Université  
Vice-Président Fédération Santé  
Vice-Président Fédération Sciences  
Vice-Président du Conseil Scientifique  
Vice-Présidents Recherche  
  
Vice-Président Etudes Doctorales  
Vice Président du Conseil des Etudes  
et de la Vie Universitaire  
Secrétariat Général

M. le Professeur M. DECHAVANNE  
M. le Professeur J. DOURY  
M. le Professeur R. GARRONE  
M. le Professeur J. REMILLIEUX  
MM. les Professeurs J. CHEVALLEYRE  
et D. REVEL  
M. le Professeur J. F. MORNEX  
  
M. le Professeur D. DEBOUZIE  
M. J. FLACHER

## FEDERATION SANTE

### Composantes :

UFR de Médecine Lyon R. T. H. Laënnec  
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche  
UFR de Médecine Lyon-Nord  
UFR de Médecine Lyon-Sud  
UFR d'Odontologie  
Institut des Sciences Pharmaceutiques  
et Biologiques  
Institut des Techniques de Réadaptation  
Département de Formation et Centre  
de Recherches en Biologie Humaine  
Département de Formation à la Recherche  
et à l'Evaluation Pédagogiques

Directeur : M. le Professeur D. VITAL - DURAND  
Directeur : M. le Professeur G. CHAZOT  
Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE  
Directeur : M. le Professeur F. N. GILLY  
Directeur : M. le Professeur J. DOURLY  
  
Directeur : M. le Professeur C. COLLOMBEL  
Directeur : M. le Professeur D. BOISSON  
  
Directeur : M. le Professeur J. F. MORNEX  
  
Directeur : M. le Professeur M. LAVILLE

## FEDERATION SCIENCE

### Composantes :

UFR de Physique  
UFR de Biologie  
UFR de Mécanique  
UFR de Génie Electrique et des Procédés  
UFR des Sciences de la Terre  
UFR de Mathématiques  
UFR d'Informatique  
UFR de Chimie-Biochimie  
UFR STAPS  
Observatoire de Lyon  
Institut des Sciences et Techniques  
de l'Ingénieur de Lyon  
Département de 1<sup>er</sup> cycle Sciences  
IUT A  
IUT B  
Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J. L. VIALLE  
Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET  
Directeur : M. le Professeur J. N. GENGE  
Directeur : M. le Professeur G. GILLES  
Directeur : M. le Professeur S. ELMI  
Directeur : M. le Professeur Y. KERBRAT  
Directeur : M. le Professeur D. VANDORPE  
Directeur : M. le Professeur J. P. SCHARFF  
Directeur : M. P. THIRIET Maître de conférence  
Directeur : M. le Professeur R. BACON  
  
Directeur : M. le Professeur P. TROMPETTE  
Directeur : M. J. C. DUPLAN  
Directeur : M. le Professeur M. ODIN  
Directeur : M. le Professeur G. MAREST  
Directeur : M. le Professeur J. C. AUGROS

## ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire (IPSN) en collaboration avec EDF. Je remercie Messieurs POURPRIX et BOULAUD chefs successifs du Service d'Etudes et de Recherches en Aérocontamination et en Confinement (SERAC) pour m'avoir accueilli et avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à mon travail. Monsieur BOULAUD a bien voulu être rapporteur de ce mémoire, et je l'en remercie.

Monsieur GUIEU du Service Etudes et Projets Thermiques et Nucléaire (SEPTEN) d'EDF a assuré le suivi de ce travail et a bien voulu consacrer de son temps pour participer au jury de thèse ; qu'il en soit également remercié.

J'exprime toute ma gratitude pour leur disponibilité et les compétences qu'ils ont su me faire partager, à Monsieur RENOUPREZ, de l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC, UPR 5401 du CNRS), qui a été mon directeur de thèse, et à Monsieur SABROUX du SERAC qui a assuré la responsabilité CEA de cette thèse.

Je remercie Monsieur GARBOWSKI, professeur de l'Université LYON I, pour avoir accepté d'être président du jury de thèse, Monsieur FORISSIER, Directeur de Recherche au Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques, pour sa fonction de rapporteur, et Monsieur ECKARDT, de la société SIEMENS à Offenbach am Main, pour sa présence dans le jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Messieurs RONGIER, BONHOMME et PEREZ de l'équipe H2-PAR de l'IPSN, qui ont largement contribué à l'obtention d'une partie des résultats présentés dans le Chapitre I de ce mémoire, et avec qui la discussion de ces résultats a toujours été animée et fructueuse. Je remercie Monsieur RICCIARDI du SERAC pour sa disponibilité et pour sa collaboration à ce travail.

Je remercie également Monsieur MASSARDIER de l'IRC, à qui je dois une grande partie de mes connaissances en catalyse.

## **Remerciements.**

---

Mes remerciements vont enfin à toutes les personnes du SERAC et de l'IRC, qui m'ont fait bénéficier de leur expérience et de leurs conseils, et qui ont su apporter le soutien nécessaire à la réalisation de ce travail. Je remercie plus particulièrement François GENSDARMES pour les trois années que nous avons passées dans le même bureau et qu'il a rendues très agréables.

## **Table des matières**

<b>Introduction .....</b>	<b>11</b>
Production d'hydrogène et formation de mélanges inflammables lors d'un accident grave sur un REP .....	14
Les moyens de limiter le risque hydrogène .....	18
Les recombineurs catalytiques proposés par les industriels.....	19
Cadre de l'étude .....	21
<b>Chapitre I</b>	
<b>Expériences en situation représentative .....</b>	<b>25</b>
<b>I Introduction.....</b>	<b>27</b>
<b>II L'installation H2-PAR .....</b>	<b>28</b>
II.1 L'enceinte H2-PAR.....	28
II.2 Le réacteur catalytique utilisé.....	32
II.3 Instrumentation associée à l'installation H2-PAR .....	34
<b>III Déroulement d'un essai H2-PAR .....</b>	<b>35</b>
<b>IV Représentativité de l'atmosphère de l'enceinte H2-PAR .....</b>	<b>38</b>
IV.1 Composition du gaz porteur .....	39
IV.2 Composition et caractérisation de l'aérosol .....	41

<b>V</b>	<b>Résultats expérimentaux .....</b>	<b>47</b>
V.1	Les essais de référence .....	47
V.1.1	<i>Calculs de la vitesse de consommation d'hydrogène.....</i>	<i>47</i>
V.1.1.1	Calculs de la vitesse de consommation d'hydrogène à partir des concentrations d'hydrogène dans l'enceinte.....	48
V.1.1.2	Calculs de la vitesse de consommation d'hydrogène à partir du débit et des concentrations d'hydrogène dans le recombineur .....	51
V.1.1.3	Comparaison des deux modes de calcul .....	54
V.1.2	<i>Efficacité du réacteur catalytique .....</i>	<i>55</i>
V.1.3	<i>Comparaison avec les données du fabricant.....</i>	<i>59</i>
V.1.4	<i>Sensibilité de l'installation.....</i>	<i>61</i>
V.1.5	<i>Régime de fonctionnement du réacteur catalytique .....</i>	<i>63</i>
V.2	Les essais en atmosphère représentative .....	69
V.2.1	<i>Efficacité du réacteur catalytique en atmosphère chargée d'aérosol.....</i>	<i>69</i>
V.2.2	<i>Analyse physico-chimique de la masse catalytique.....</i>	<i>71</i>
V.3	Autres types d'empoisonnement possibles .....	73
V.3.1	<i>Effet de la vapeur d'eau .....</i>	<i>73</i>
V.3.2	<i>Effet du monoxyde de carbone .....</i>	<i>75</i>
<b>VI</b>	<b>Discussion et tentative d'explication de la conservation de l'efficacité du réacteur catalytique .....</b>	<b>78</b>
VI.1	Réponse du réacteur catalytique à un empoisonnement.....	78
VI.2	Tentative d'explication du non empoisonnement du catalyseur .....	79
<b>VII</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>86</b>

## Chapitre II

### Réactivité de catalyseurs génériques : préparation, caractérisation et étude vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène .....

87

<b>I</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>89</b>
<b>II</b>	<b>Choix des catalyseurs génériques.....</b>	<b>90</b>
<b>III</b>	<b>Préparation de catalyseurs.....</b>	<b>91</b>

<b>IV</b>	<b>Caractérisation des catalyseurs.....</b>	<b>92</b>
IV.1	Composition chimique.....	92
IV.2	Microscopie électronique .....	92
IV.3	Adsorption d'hydrogène.....	96
IV.4	Comparaison des résultats de microscopie électronique et de chimisorption .....	100
<b>V</b>	<b>Activité des catalyseurs vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène.....</b>	<b>102</b>
V.1	Banc de test catalytique .....	102
V.1.1	<i>Dispositif et protocole expérimentaux.....</i>	<i>103</i>
V.1.2	<i>Qualification du dispositif et choix des domaines expérimentaux.....</i>	<i>104</i>
V.2	Activité de quelques catalyseurs pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène .....	109
V.2.1	<i>Résultats expérimentaux.....</i>	<i>109</i>
V.2.2	<i>Discussion .....</i>	<i>113</i>
V.3	Activité catalytique en convection naturelle .....	118
V.3.1	<i>Introduction.....</i>	<i>118</i>
V.3.2	<i>Le dispositif expérimental .....</i>	<i>119</i>
V.3.3	<i>Résultats et interprétation .....</i>	<i>121</i>
V.3.3.1	<i>Résultats globaux.....</i>	<i>121</i>
V.3.3.2	<i>Comparaison des réponses des catalyseurs à base de platine et de palladium.....</i>	<i>123</i>
<b>VI</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>128</b>

## Chapitre III

### **Empoisonnement des catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène par l'iode et ses composés .....**

**129**

<b>I</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>131</b>
<b>II</b>	<b>Empoisonnement par l'iode préalablement déposé en phase liquide .....</b>	<b>132</b>
II.1	Introduction .....	132
II.2	Protocole expérimental.....	132
II.2.1	<i>Imprégnation des échantillons .....</i>	<i>132</i>
II.2.2	<i>Mode opératoire.....</i>	<i>133</i>

II.3	Résultats et interprétation .....	134
II.3.1	<i>Résultats expérimentaux</i> .....	134
II.3.2	<i>Discussion des résultats</i> .....	137
II.3.3	<i>Conclusion</i> .....	139
<b>III</b>	<b>Empoisonnement dynamique par l'iode en phase gazeuse .....</b>	<b>140</b>
III.1	Introduction .....	140
III.2	Production de l'iode gazeux .....	140
III.3	Mode opératoire.....	141
III.4	Résultats expérimentaux pour les métaux purs .....	142
III.5	Discussion et extrapolation au cas réacteur.....	145
III.5.1	<i>Catalyseur au palladium</i> .....	145
III.5.2	<i>Catalyseur au platine</i> .....	151
III.5.3	<i>Catalyseur bimétallique (alliage palladium-platine)</i> .....	152
III.6	Conclusion.....	153
<b>IV</b>	<b>Simulation d'un dépôt de particules .....</b>	<b>155</b>
IV.1	Introduction .....	155
IV.2	Banc d'essai .....	156
IV.3	Protocole expérimental.....	158
IV.3.1	<i>Produits utilisés</i> .....	158
IV.3.2	<i>Mode opératoire</i> .....	159
IV.3.3	<i>Conditions expérimentales</i> .....	160
IV.4	Résultats expérimentaux.....	162
IV.5	Discussion.....	164
IV.5.1	<i>Représentativité des quantités d'iode et d'iodure utilisées</i> .....	166
IV.5.1.1	Dépôt à froid .....	166
IV.5.1.2	Dépôt à chaud .....	167
IV.5.1.3	Vaporisation et décomposition thermique des particules traversant le recombineur .	168
IV.5.1.4	Bilan.....	170
IV.5.2	<i>Calcul de l'équilibre thermodynamique dans le réacteur catalytique</i> .....	171
IV.5.2.1	Détermination du composé condensé stable .....	173
IV.5.2.2	Calcul de l'équilibre.....	176
IV.5.2.3	Comparaison avec les résultats expérimentaux.....	180
IV.5.3	<i>Interprétation des résultats expérimentaux</i> .....	182
IV.5.3.1	Cas général.....	182
IV.5.3.2	Cas de l'iodure d'argent.....	183

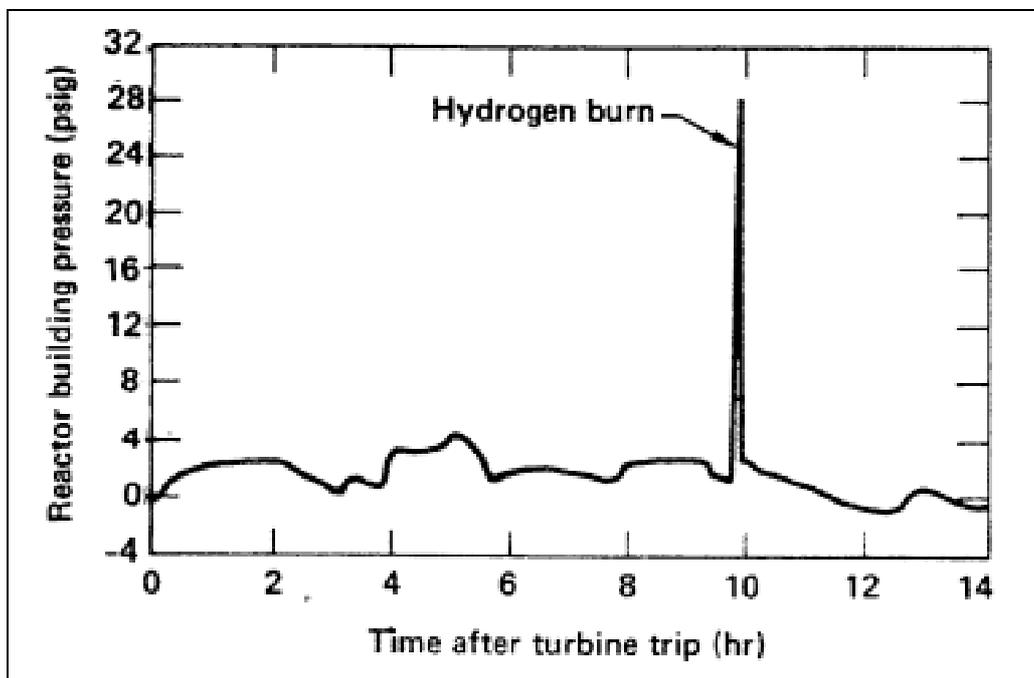
IV.5.4 Application au cas du recombineur.....	185
<b>V Conclusion .....</b>	<b>187</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>189</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>193</b>
<u>Annexe 1</u> : les dispositifs d'analyse de l'hydrogène utilisés sur H2-PAR.....	195
<u>Annexe 2</u> : conditions thermodynamiques initiales des expériences H2-PAR .....	215
<u>Annexe 3</u> : bilan thermique sur les coupons catalytiques des expériences PHEB02 et PHEB03. Application au calcul de la consommation d'hydrogène.....	219
<u>Annexe 4</u> : description et qualification du dispositif de production d'iode moléculaire gazeux .....	227
<u>Annexe 5</u> : courbes expérimentales des expériences simulant un dépôt de particules .....	233
<b>Bibliographie .....</b>	<b>249</b>



## **Introduction**



Le 28 mars 1979 un accident grave avec perte de réfrigérant primaire et fusion partielle du cœur se produisait sur le Réacteur à Eau Pressurisée (REP) numéro deux de la centrale nucléaire de Three Mile Island (TMI-2, voir par exemple Toth *et al.*, 1986). L'un des problèmes rencontrés fut un relâchement dans l'enceinte de confinement, à travers la vanne de détente du pressuriseur, de l'hydrogène produit dans la cuve du réacteur. La présence de cet hydrogène fut mise en évidence par l'enregistrement, dix heures après le début de l'accident, d'une surpression d'environ deux bars consécutive à une déflagration de l'hydrogène (*cf.* Figure 1). La source d'ignition reste inconnue.



**Figure 1** : pression dans l'enceinte de confinement du réacteur de TMI-2 pendant l'accident du 28 mars 1979, d'après Toth *et al.*, 1986. Le “*turbine trip*” marque le début de l'accident.

Cette explosion n'a pas endommagé l'enceinte de confinement du réacteur, qui constitue la troisième et dernière barrière entre les matières radioactives et l'environnement. Lors d'un accident grave, cette possible production d'hydrogène avait été envisagée depuis le début de la filière des réacteurs à eau pressurisée, notamment avec les travaux de Shapiro et Moffette (1957) sur l'inflammation des mélanges ternaires air – hydrogène – vapeur d'eau. Cependant, l'accident de Three Mile Island et dans une moindre mesure celui de Tchernobyl (réacteur qui ne disposait pas d'enceinte de confinement), ont conduit la communauté internationale

chargée de la sûreté nucléaire à reconsidérer le problème du risque hydrogène pour la filière des réacteurs à eau pressurisée.

## **Production d'hydrogène et formation de mélanges inflammables lors d'un accident grave sur un REP**

En France, l'ensemble du parc nucléaire actuellement exploité par EDF est constitué de réacteur à eau pressurisée dérivés des PWR (*Pressurised Water Reactors*) de WESTINGHOUSE. En cas d'accident grave sur ce type de réacteur, le fort échauffement du cœur amorce une réaction d'oxydation du zirconium<sup>1</sup> des gaines des barreaux de combustible par l'eau du circuit primaire (Libmann, 1996), selon la réaction :



La très forte exothermicité de la réaction engendre, dès 1200°C, une auto-accélération de la destruction des gaines qui constituent la première barrière de confinement du combustible, mais aussi des actinides mineurs et des produits de fission. Comme le montre le bilan de l'équation chimique (1), l'oxydation du zirconium conduit à une production importante d'hydrogène gazeux. Tant que cet hydrogène se trouve dans le circuit primaire, qui constitue la seconde barrière de confinement, il ne peut pas brûler puisqu'il n'y a pas d'oxygène présent. Ce n'est que lorsque l'hydrogène arrive dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement, par une brèche dans le circuit primaire (cause ou conséquence de l'accident), ou par la vanne de détente (cas de TMI-2), qu'il y a risque de combustion.

Les quantités d'hydrogène qui seraient relâchées en cas d'oxydation complète du zirconium sont rapportées, à titre indicatif, dans la quatrième ligne du Tableau I pour les réacteurs français exploités par EDF (avec quelques caractéristiques de ces derniers). On note que les fractions molaires d'hydrogène potentiellement atteintes (en l'absence de vapeur d'eau) dans

---

<sup>1</sup> Sur les REP français, les gaines des barreaux de combustible sont en Zircaloy-4<sup>®</sup> qui est un alliage contenant environ 98% de zirconium, la fraction restante étant constituée d'étain (1,2 à 1,7%), de fer (0,18 à 0,24%) de chrome (0,07 à 0,13%) et de nickel (< 0,007%). Le Zircaloy<sup>®</sup> est utilisé pour ses qualités mécaniques, sa résistance à la corrosion, sa compatibilité chimique avec l'oxyde d'uranium et sa bonne transparence aux neutrons.

l'enceinte de confinement sont très supérieures à la limite d'inflammabilité (4%) de l'hydrogène dans l'air.

**Tableau I :** quelques caractéristiques des réacteurs exploités par EDF. La production d'hydrogène due à l'oxydation complète du zirconium des barreaux de combustible en cas d'accident grave est également indiquée (d'après Libmann, 1996).

Type de palier	CP0	CP1-2	P4	P'4	N4
Volume libre [m <sup>3</sup> ]	46 000	50 400	81 500	70 440	73 000
Masse de Zircaloy <sup>®</sup> [kg]	19 820	21 600	27 920	27 920	29 660
H <sub>2</sub> produit par 100 % d'oxydation [m <sup>3</sup> TNP]	9 766	10 651	13 765	13 765	14 623
Fraction molaire H <sub>2</sub> en atmosphère sèche [%]	19,1	19,3	15,8	17,8	18,2

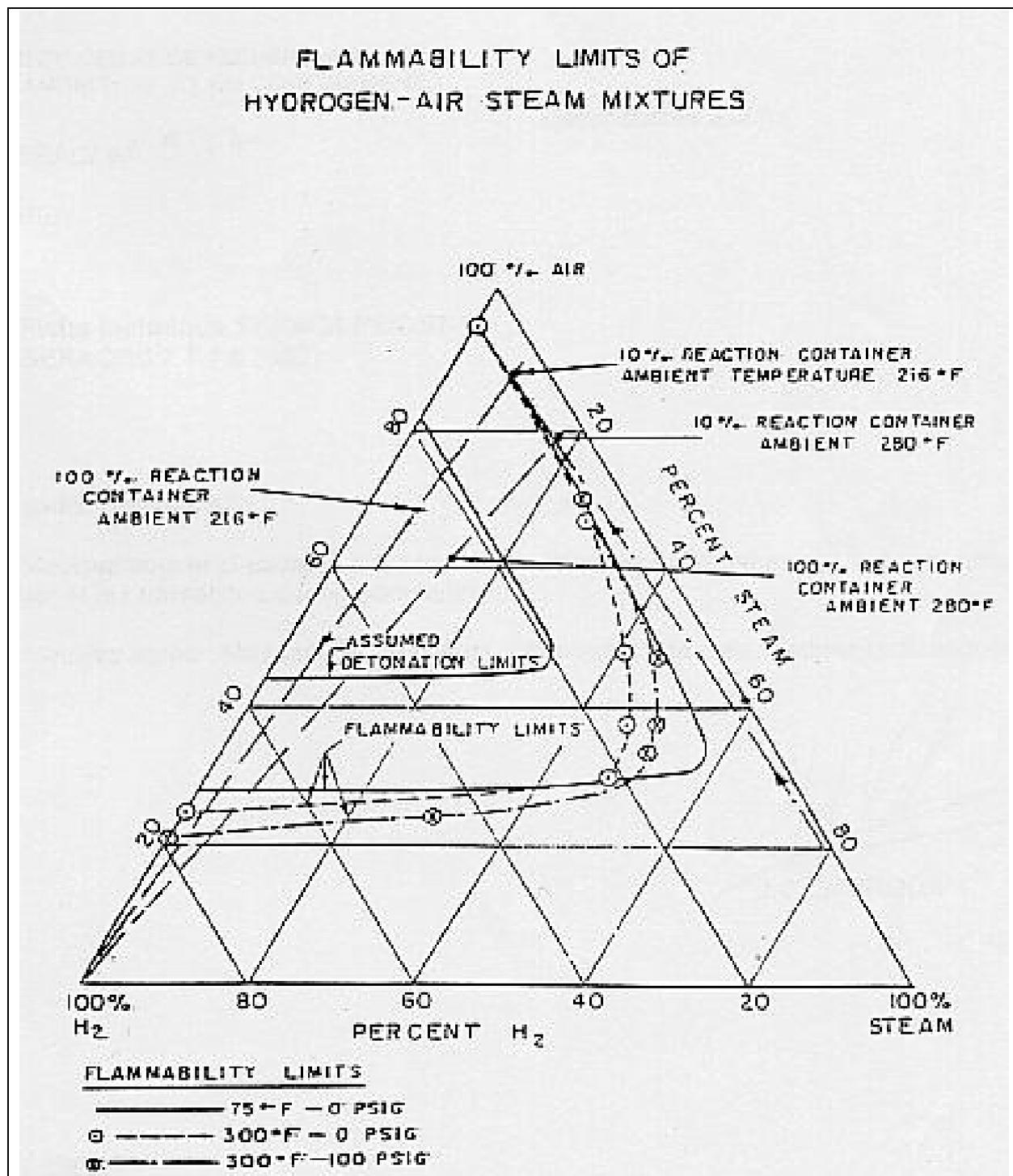
Lors du déroulement d'un accident grave, outre l'oxydation du zirconium, d'autres sources de production d'hydrogène peuvent être identifiées. La corrosion des matériaux de structure et la radiolyse de l'eau<sup>2</sup> conduisent à des productions d'hydrogène plus lentes et beaucoup plus faibles que l'oxydation du zirconium (Rohde, 1992 ; Libmann, 1996). Enfin, dans le cas ultime où la cuve du réacteur est percée, une réaction entre le corium en fusion et le béton du radier entraîne également une forte production d'hydrogène accompagnée, selon le type de béton, d'une quantité plus ou moins importante de monoxyde de carbone, autre gaz combustible dans l'air. Cette interaction entre le corium et le béton peut produire une quantité d'hydrogène équivalente à celle résultant de l'oxydation du zirconium. Cependant, la cinétique de production est plus lente, de l'ordre de plusieurs semaines, voire plusieurs mois (Grigoriev, 1992 ; Heck, 1992a ; Heck, 1992b ; Rohde, 1992 ; Libmann, 1996). Cela permet de considérer séparément la production d'hydrogène résultant de l'interaction corium-béton et celle due à l'oxydation du zirconium.

L'hydrogène libéré est, dans tous les cas, accompagné d'une importante quantité de vapeur d'eau provenant du circuit primaire. Les limites d'inflammation de l'atmosphère de l'enceinte de confinement sont alors données par le diagramme d'inflammabilité des mélanges ternaires

---

<sup>2</sup> Décomposition de l'eau en hydrogène, oxygène et radicaux libres sous l'action des rayonnements (voir, par exemple, Ferradini et Pucheault, 1983).

air – hydrogène – vapeur d’eau représenté sur la Figure 2, et dit abusivement “diagramme de Shapiro” (Shapiro et Moffette, 1957).

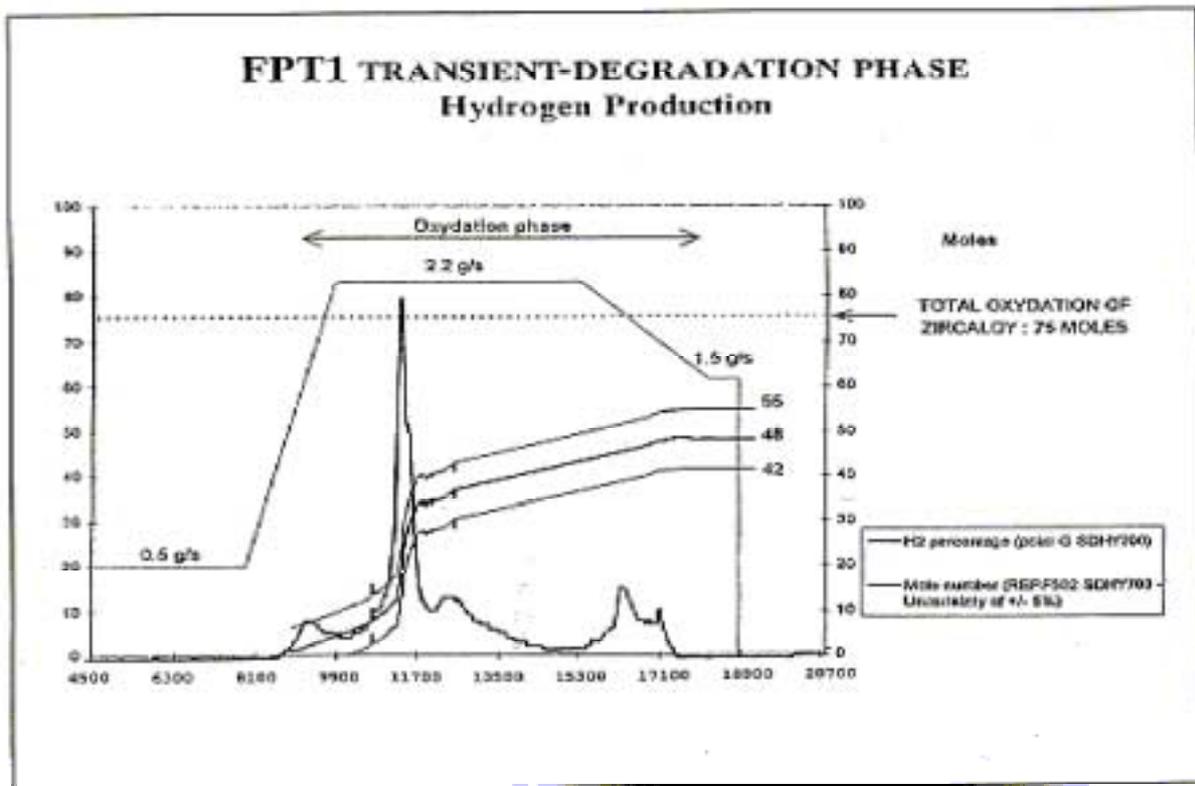


**Figure 2** : diagramme d’inflammabilité des mélanges air – hydrogène – vapeur d’eau (d’après Shapiro et Moffette, 1957). Il s’agit là d’une reproduction du diagramme original. Contrairement à ce qui est indiqué par erreur sur le diagramme, la limite d’inflammabilité à 0 psig (pression atmosphérique) n’est pas une isotherme à 75°F (23,9°C).

## Introduction.

Nous avons attiré l'attention des utilisateurs de ce diagramme sur le fait que son emploi doit se limiter strictement aux cas où la vapeur d'eau est saturante, conditions d'obtention des points expérimentaux (Morfin, 1997c). L'échelle  $H_2O\%$  peut donc être directement graduée en température, et la limite d'inflammabilité n'est pas une isotherme. De plus, la limite de détonation est empirique : elle ne correspond à aucun point expérimental.

Il faut en effet distinguer deux modes de combustion rapide : la déflagration et la détonation. Cette dernière nécessite un mélange plus riche en hydrogène mais produit une surpression beaucoup plus importante. Les concentrations moyennes attendues en cas d'accident sont largement suffisantes pour permettre une déflagration : elles se situent au voisinage de la limite basse pour la détonation (Libmann, 1996). Des résultats expérimentaux (Cronenberg, 1992), notamment les premiers essais (Berthet, 1997) du programme PHEBUS PF simulant un accident grave (Schwarz, 1999), ont confirmé l'importance des cinétiques et des quantités d'hydrogène produit et la possible formation de mélanges inflammables. La Figure 3 représente les cinétiques de production et les quantités d'hydrogène présent dans l'enceinte de confinement de l'expérience PHEBUS FPT1, d'après Gaillot *et al.* (1997).



**Figure 3** : production d'hydrogène dans PHEBUS FPT1 (d'après Gaillot *et al.*, 1997).

Les 50 moles d'hydrogène, approximativement présentes dans l'enceinte en fin de phase d'oxydation, peuvent représenter jusqu'à 13% du mélange en gaz sec. Cela serait largement suffisant pour former un mélange déflagrant si l'atmosphère n'était pas artificiellement appauvrie en oxygène, pour des raisons de sécurité.

Les enceintes de confinement sont suffisamment résistantes aux surpressions pour garder une bonne étanchéité en cas de déflagration généralisée de l'hydrogène produit par l'oxydation de la totalité du zirconium présent dans la cuve (Libmann, 1996). Cela ne serait pas forcément le cas lors d'une détonation. Or, on ne peut pas complètement écarter l'hypothèse, qu'au moins localement, les conditions nécessaires à une détonation seraient réunies, ou que l'accélération d'une flamme pourrait provoquer la transition d'une déflagration vers une détonation (Studer, 1999), ce qui mettrait en péril l'intégrité de l'enceinte de confinement.

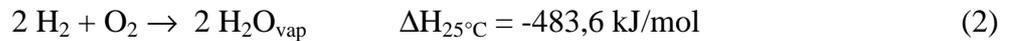
### **Les moyens de limiter le risque hydrogène**

Différents moyens ont été étudiés, puis développés, et sont aujourd'hui proposés pour limiter les risques engendrés par la combustion de l'hydrogène (voir par exemple NEA, 1996).

L'ignition contrôlée, provoquée par une étincelle électrique ou par l'échauffement catalytique de fils de platine, permet la combustion de l'hydrogène au moment où sa concentration dépasse localement la limite inférieure d'inflammabilité (Fineschi, 1992 ; Heck, 1992a ; Rohde, 1992 ; Bezlepkin, 1995 ; Heck, 1995 ; Fineschi, 1996). Cette inflammation provoque des surpressions moindres qu'une éventuelle détonation plus tardive, et ne met pas en péril l'étanchéité de l'enceinte de confinement. Cependant, la localisation de ces dispositifs doit être effectuée très attentivement, afin qu'ils ne soient pas à l'origine d'une accélération de flamme pouvant conduire à une détonation. Des dispositifs de ce type sont déjà installés sur des réacteurs à eau bouillante, notamment américains (Karwat, 1990 ; Reim, 1995).

Le post-inertage consiste à injecter du dioxyde de carbone ou de l'azote liquide, ce qui rend le mélange gazeux inerte (Karwat, 1994 ; Stolze, 1997). L'inconvénient de ce dispositif est qu'il conduit à une surpression supplémentaire, due au gaz d'inertage dans l'enceinte de confinement. De plus, son application aux grandes enceintes de confinement des réacteurs à eau pressurisée est beaucoup plus complexe que pour les petites enceintes des réacteurs à eau bouillante, dans lesquelles il est déjà utilisé.

Les recombineurs catalytiques (Heck, 1995 ; Blanchat, 1999 ) sont des dispositifs contenant un catalyseur qui facilite l'oxydation lente de l'hydrogène par l'oxygène de l'air, selon la réaction exothermique :

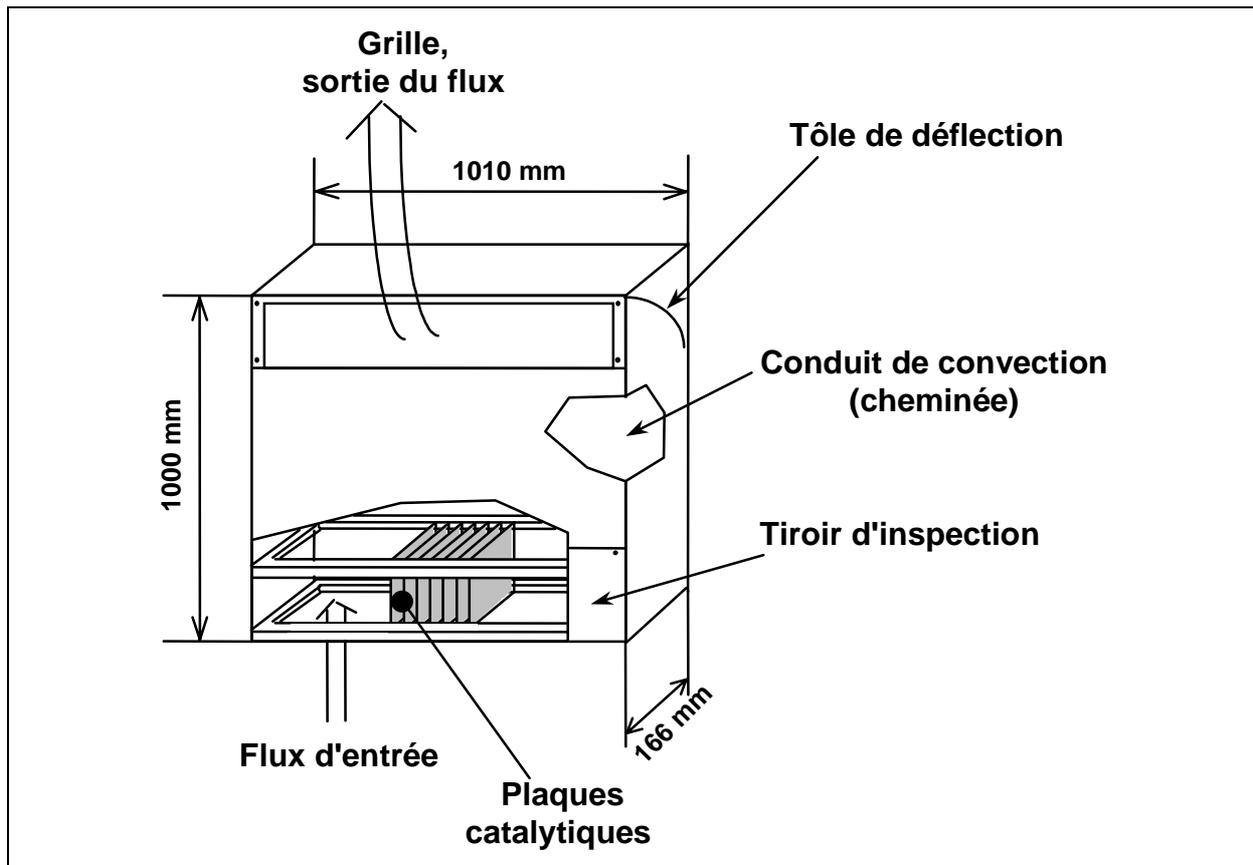


L'élimination progressive de l'hydrogène permet de rester en dessous des limites d'inflammabilité du mélange gazeux. Ce moyen de mitigation offre l'avantage d'être complètement passif, dans le sens qu'il ne nécessite ni l'intervention d'un opérateur, ni l'apport d'énergie extérieure (d'où son nom PAR, pour *Passive Autocatalytic Recombiner*). En général, les deux premiers systèmes cités sont proposés pour être associés à des recombineurs catalytiques afin d'assurer une sécurité optimale pour les cinétiques de production d'hydrogène les plus élevées (Karwat, 1994 ; Heck, 1995).

### **Les recombineurs catalytiques proposés par les industriels**

Actuellement les sociétés SIEMENS, AECL (*Atomic Energy of Canada, Ltd*) et NIS (*INGENIEURGESELLSCHAFT mbH*) commercialisent chacune un type différent de recombineur. Tous, cependant, fonctionnent sur le principe du convecteur. Des plaques ou des modules, situés en bas d'une cheminée, contiennent le matériau catalytique à base de platine ou de palladium supporté par un matériau poreux. La chaleur dégagée par l'oxydation exothermique de l'hydrogène à la surface du catalyseur permet d'entretenir une convection naturelle dans l'appareil, et d'alimenter ainsi le catalyseur en réactifs (oxygène et hydrogène), tout en éliminant le produit de la réaction (vapeur d'eau). La composition précise du catalyseur utilisé varie selon les fabricants.

La Figure 4 représente un recombineur SIEMENS (Heck, 1995) dont les éléments catalytiques sont constitués par des plaques verticales en acier inoxydable de 0,1 mm d'épaisseur, recouvertes par un catalyseur à base de platine supporté sur de l'alumine. A la base des plaques, du palladium est rajouté à la phase active sur une bande horizontale (dite bande "starter") d'environ 20 mm de hauteur.



**Figure 4** : schéma du recombineur SIEMENS FR90/1-960 (d'après Heck et Hill, 1992b).

Les éléments catalytiques du recombineur NIS (Blanchat, 1999) sont de fins paniers verticaux contenant des billes d'alumine, de diamètre compris entre 4 et 6 mm, et sur lesquelles est déposé du palladium. La réaction pouvant être inhibée par une éventuelle condensation de vapeur d'eau à la surface du catalyseur, un revêtement hydrophobe recouvre chaque bille afin de faciliter le démarrage du recombineur pour les faibles concentrations d'hydrogène. Le recombineur AECL (Dewit, 1997) utilise, pour sa part, de fines plaques recouvertes de platine supporté sur une zéolite.

Tous les fabricants proposent plusieurs modèles de recombineurs de tailles différentes, permettant ainsi de répondre aux caractéristiques géométriques et aux capacités potentielles d'élimination de l'hydrogène correspondant à chaque emplacement choisi pour les accueillir. Le Tableau II regroupe les caractéristiques géométriques des recombineurs proposés par la société SIEMENS. La dernière colonne correspond au recombineur utilisé lors de cette étude, il s'agit d'un prototype (modèle réduit) fourni par SIEMENS.

**Tableau II** : caractéristiques géométriques des recombineurs proposés par SIEMENS.

Type	FR 90/1-1500	FR 90/1-750T	FR 90/1-380T	FR 90/1-960	FR 90/1-320	FR 90/1-150 <sup>a</sup>
Largeur [mm]	1550	800	430	1010	370	200
Profondeur [mm]	326	326	326	166	166	166
Hauteur [mm]	1400	1400	1400	1000	1000	1000
Nombre de plaques catalytiques	150	75	38	96	32	15
Surface totale approximative des plaques catalytiques [m <sup>2</sup> ] <sup>b</sup>	12,05	6,03	3,05	3,44	1,18	0,54

<sup>a</sup> il s'agit du prototype (modèle réduit) utilisé lors de cette étude,

<sup>b</sup> la valeur donnée provient de calculs effectué par nos soins.

## Cadre de l'étude

La mise en place de recombineurs catalytiques sur les réacteurs en service est la parade au risque hydrogène choisie par l'Autorités de sûreté française, et dont l'installation est demandée à EDF pour la totalité de son parc. De plus, le futur réacteur franco-allemand EPR (*European Pressurized Reactor*) est prévu pour recevoir des recombineurs catalytiques dès sa conception (Teichel, 1996). Un grand nombre de résultats expérimentaux provenant des fournisseurs, et confirmés entre autres par l'IPSN (Leteinturier, 1998), ont montré l'aptitude de ce dispositif à éliminer l'hydrogène, et ce dès les faibles concentrations, y compris dans les atmosphères à forte fraction molaire en vapeur d'eau (au moins 70 %), attendues en cas d'accident. Cependant, le fonctionnement des recombineurs catalytiques en atmosphère accidentelle restait entaché de quelques incertitudes concernant leur innocuité et leur efficacité.

### Innocuité

Le risque existe d'une inflammation du mélange gazeux dans le recombineur, et de sa propagation à l'enceinte de confinement pour les fortes concentrations d'hydrogène — le recombineur jouant alors le rôle "d'igniteur". Ce problème ne fait pas partie de l'étude présentée ici, mais a été largement étudié par l'IPSN (Leteinturier, 1998 ; Rongier, 1999) et EDF (Braillard, 1999). L'inflammation du mélange gazeux par le recombineur sera simplement évoqué lors de l'analyse des résultats obtenus sur l'installation utilisée (H2-PAR ou KALI-H2).

### Efficacité

Lors d'un accident grave, la libération d'hydrogène est plus ou moins concomitante de l'émission de gaz et de nombreuses particules d'aérosol provenant du cœur en fusion (produits de fission, combustible, actinides mineurs et matériaux de structure). Or, de nombreux éléments contenus dans ces gaz et particules (Se, Te, I, etc.) sont connus (Maxted, 1951) pour être des poisons des catalyseurs d'oxydation à base de métaux précieux (Pt, Pd), utilisés en particulier dans les recombineurs catalytiques. **L'effet possible de ces constituants sur l'efficacité des recombineurs constitue l'objet de notre étude.**

Nous nous intéresserons uniquement à un possible empoisonnement du catalyseur par certains constituants de l'atmosphère accidentelle, et non au problème du vieillissement du catalyseur, qui pourrait être empoisonné sur le long terme (40 ans) par des polluants présents en fonctionnement normal (vapeurs d'huile, de peinture, etc.). Pour pallier ce dernier problème, SIEMENS propose un contrôle régulier, *via* un test de fonctionnement normalisé, de quelques éléments catalytiques choisis périodiquement de façon aléatoire sur chaque recombineur (Eckardt, 1999).

Notre travail s'est attaché, plus particulièrement, à l'évaluer de manière qualitative et quantitative les risques d'empoisonnement du matériau catalytique, dans un environnement physico-chimique représentatif d'un accident grave. Il s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche mené conjointement par EDF et l'IPSN, programme dont le but est l'évaluation des performances (efficacité et innocuité) des recombineurs catalytiques comme moyen de mitigation du risque hydrogène en cas d'accident grave de REP.

## **Introduction.**

---

Nous nous intéresserons, tout d'abord, à des expériences réalisées sur une maquette représentative mettant en jeu des modèles réduits de recombineurs industriels. Puis, des expériences plus analytiques seront réalisées en complément, afin de pallier les manques de représentativité de quelques points particuliers de la maquette.



## **Chapitre I**

### **Expériences en situation représentative**



## I Introduction

Afin d'étudier le fonctionnement des recombineurs catalytiques industriels, dans des conditions aussi représentatives que possible de celles qui existeraient dans une enceinte réacteur au cours d'un accident grave avec fusion de cœur, l'IPSN et EDF ont mis en œuvre à Cadarache l'installation H2-PAR<sup>3</sup> sous la responsabilité de P. Rongier (IPSN/DPRE/SERLAB). Il s'agit de l'une des rares maquettes au monde uniquement dédiée à l'étude des recombineurs, dans laquelle les conditions physico-chimiques d'une enceinte de confinement en situation d'accident grave peuvent être reproduites.

L'objectif principal de l'expérience est de quantifier une possible perte d'efficacité des recombineurs industriels résultant d'un empoisonnement du catalyseur par les composés chimiques présents sous forme de gaz ou de vapeurs éventuellement produites par l'évaporation ou la décomposition de particules d'aérosol. Le programme H2-PAR a aussi permis de statuer sur l'innocuité des recombineurs, considérés comme source potentielle d'amorçage d'une inflammation du mélange gazeux (Leteinturier, 1998). Enfin, ces expériences ont servi de support à la validation de codes de calcul modélisant le fonctionnement des recombineurs (Ricciardi, 1998b ; Zavaleta, 1999). Nous ne développerons pas ces deux derniers points, qui ne font pas partie de notre étude.

L'empoisonnement éventuel des éléments catalytiques, qui se traduit par une perte partielle ou totale d'efficacité, peut *a priori* être de trois natures :

1. un encrassement mécanique du catalyseur par dépôt couvrant de particules ; cependant, la thermophorèse s'opposant à un dépôt de particules sur le catalyseur porté à haute température (Renoux, 1998 et Chang, 1999), et compte tenu des tailles respectives des particules en suspension (quelques microns) et des pores des supports catalytiques (quelques nanomètres), ce mécanisme ne devrait contrarier ni la diffusion des réactifs (hydrogène et oxygène) vers la phase catalytique active, ni la diffusion du produit de la réaction (vapeur d'eau) vers le milieu ambiant ;
2. un empoisonnement chimique du catalyseur par adsorption, ou réaction chimique avec la phase active, des vapeurs produites lors de la fusion du cœur ou formées par vaporisation

---

<sup>3</sup> H2-PAR pour *Hydrogen Passive Autocatalytic Recombiner*, mais aussi parade au risque hydrogène.

de particules d'aérosol, ces dernières étant soit préalablement déposées sur les éléments catalytiques, soit présentes dans le gaz traversant le recombineur ;

3. un empoisonnement par réorganisation structurale de la phase active ou de son support, qui peut provenir d'effets thermiques (frittage) ou chimiques.

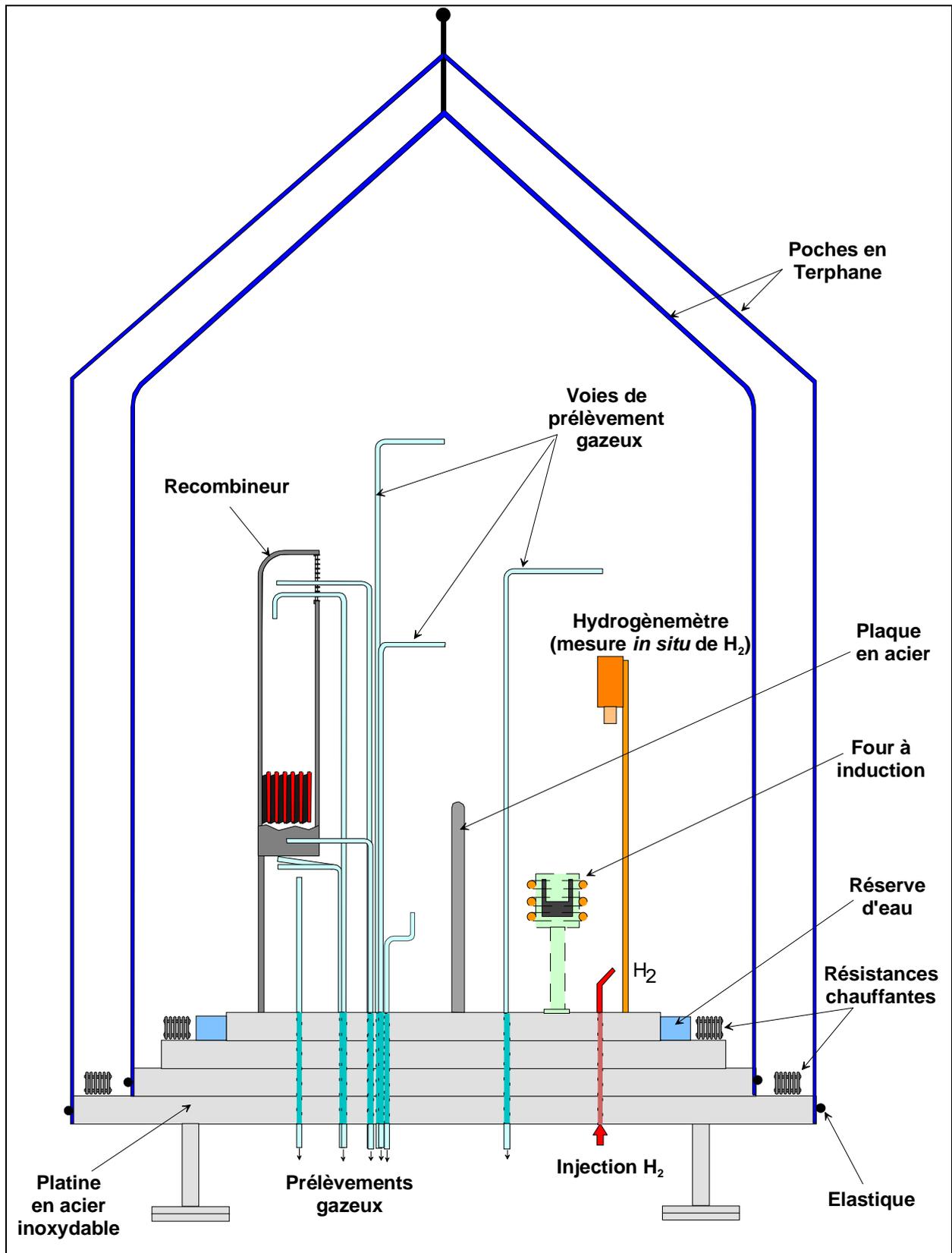
## **II L'installation H2-PAR**

L'installation, située à Cadarache, est décrite en détail par Studer *et al.* (1997) et par Leteinturier *et al.* (1998). Nous en rappelons ci-dessous les principaux éléments.

### **II.1 L'enceinte H2-PAR**

Un schéma du dispositif expérimental H2-PAR est donné sur la Figure 5. Les Figures 6 et 7 sont des photographies de l'installation.

L'enceinte est constituée d'une platine circulaire en acier inoxydable de 2,4 mètres de diamètre. Elle supporte l'ensemble des éléments testés et l'instrumentation associée. Une double tente souple en Terphane<sup>®</sup> (film polyester de type Mylar<sup>®</sup>) permet de confiner en toute sécurité dans une poche intérieure de 2 mètres de diamètre (environ 7,6 m<sup>3</sup>) des atmosphères de type accidentel. Ce volume représente une enceinte de confinement à l'échelle dimensionnelle 1/22, soit 1/10000 en volume. La poche externe permet de réaliser l'isolation thermique de la poche interne. Les deux poches en Terphane<sup>®</sup> sont maintenues contre les parois verticales de la platine par des élastiques toriques, ce qui permet d'assurer le confinement en fonctionnement normal, tout en permettant une rupture facile de celui-ci, dès une surpression de quelques millibars, en cas d'explosion. L'énergie de l'explosion est alors dissipée dans un vaste hall d'essai, n'entraînant aucune surpression qui pourrait endommager le matériel. La conception de l'installation offre de nombreux avantages par rapport à l'utilisation habituelle d'un volume rigide, tant du point de vue de sa souplesse d'emploi (accessibilité et nettoyage par changement des poches après les essais en atmosphère polluée) que de sa sécurité d'utilisation. En revanche, l'utilisation de parois souples implique que le volume de l'enceinte, et donc le nombre de moles de gaz contenu dans celle-ci, est mal connu. De plus, ce type d'installation ne permet pas de reproduire la surpression de plusieurs bars de l'enceinte de confinement en cas d'accident. La totalité des expériences H2-PAR sont donc réalisées, par construction, à une pression de 1 atmosphère.

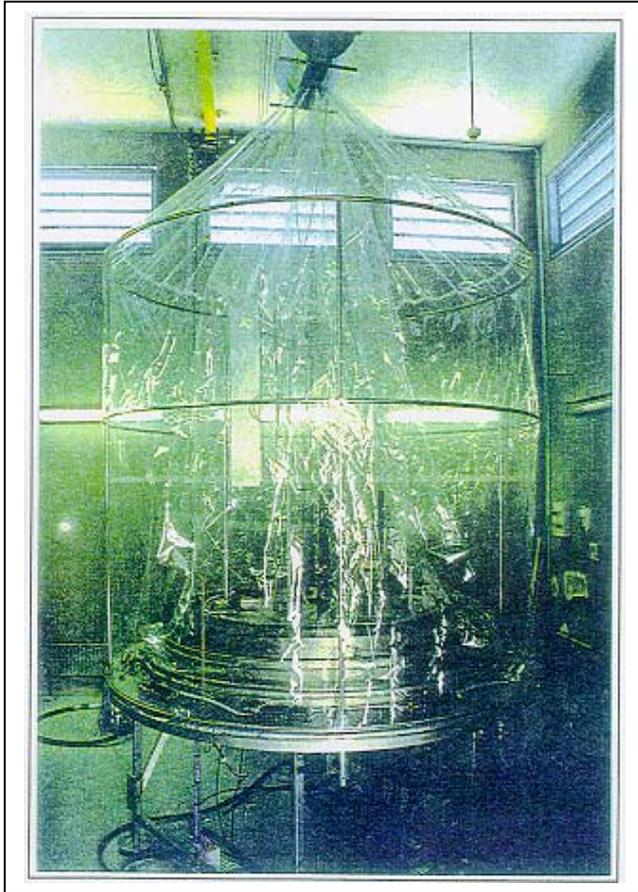


**Figure 5** : schéma de l'installation H2-PAR.

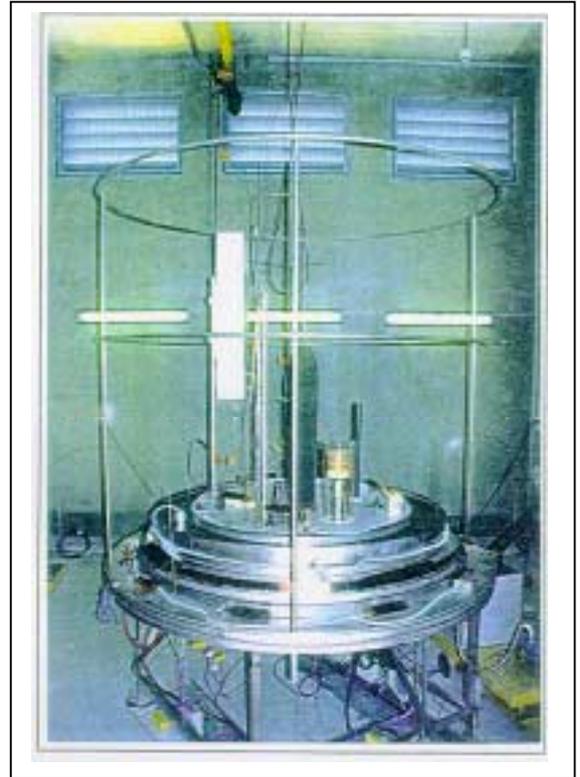
Sur la platine, des résistances chauffantes peuvent porter l'atmosphère de l'enceinte jusqu'à la température de 90°C, et un "lac" annulaire de 50 litres d'eau permet d'assurer la saturation en vapeur d'eau à la température de l'enceinte. Les autres composants gazeux de l'atmosphère proviennent de l'air enfermé dans l'enceinte lors de la fermeture des poches, et une buse permet d'injecter de l'hydrogène et, éventuellement, de l'air reconstitué supplémentaire sous forme "d'Azoxy". De l'argon, nécessaire au fonctionnement en atmosphère réductrice du four à induction, est également injecté dans l'enceinte en cours d'expérience.

Ce four à induction (Pérez, 1999) peut porter à la fusion (2900°C pour l'UO<sub>2</sub>) une charge non radioactive qui simule un cœur de réacteur. Un schéma du four utilisé est représenté sur la Figures 8. Le creuset du four était en graphite pour les premières expériences. Par la suite, un creuset en tungstène a été utilisé, car la dégradation progressive du graphite (oxydation par l'oxygène de l'air) entraînait une émission de monoxyde de carbone qui introduisait ainsi un possible artefact dans l'expérience (oxydation du CO en CO<sub>2</sub> sur le catalyseur). Afin d'éviter les projections directes du four vers le recombineur, une plaque en acier inoxydable (1000 × 500 mm) est disposée entre ces deux éléments.

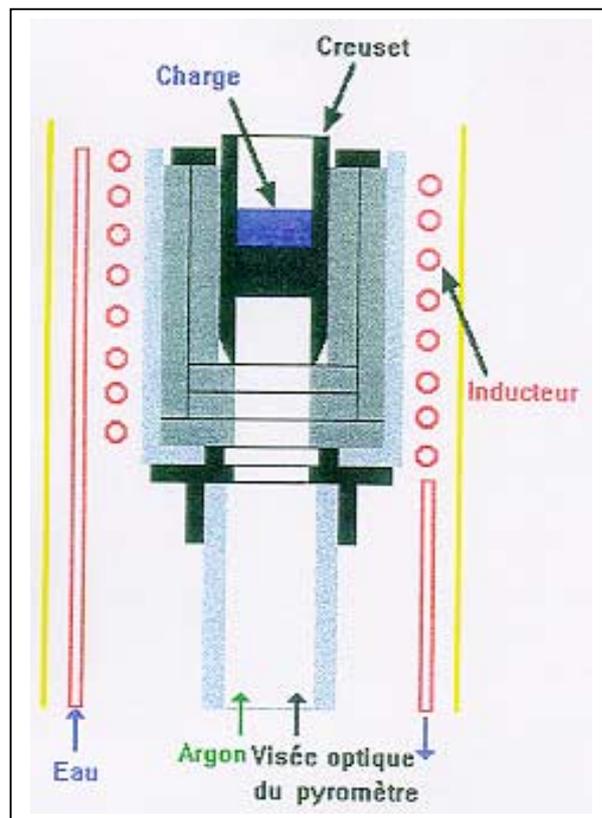
Une vingtaine de voies permettent d'effectuer des prélèvements gazeux en continu afin d'analyser la composition de l'atmosphère de l'enceinte. L'emplacement de ces voies de prélèvement peut varier avec les besoins spécifiques de l'expérience.



**Figure 6** : installation H2-PAR.



**Figure 7** : platine H2-PAR.



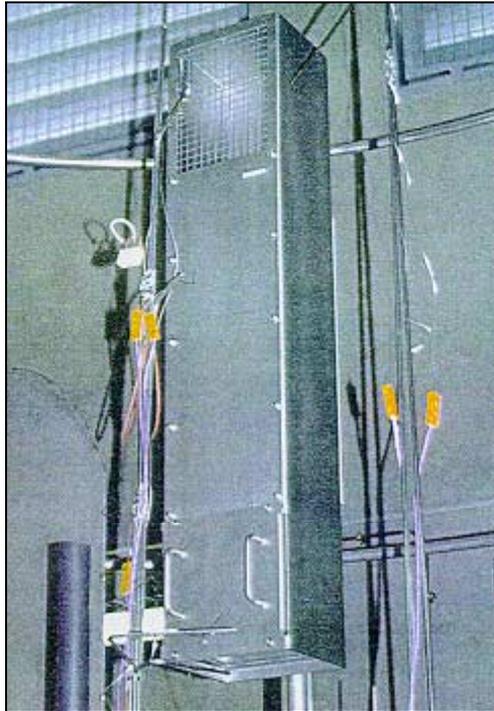
**Figure 8** : Schéma du four à induction.

## II.2 Le réacteur catalytique utilisé

La Figure 9 est une photographie d'ensemble du recombineur catalytique d'hydrogène étudié dans l'installation H2-PAR : il mesure 1000 mm de hauteur, 166 mm de profondeur et 200 mm de largeur. Ce recombineur, SIEMENS FR 90/1-150, est une fraction (diminution du nombre d'éléments catalytiques) de ceux que cette société propose à EDF pour équiper ses bâtiments réacteurs, et dont un modèle est schématisé sur la Figure 4.

Le réacteur catalytique utilisé est constitué d'une cheminée à la base de laquelle se trouve un tiroir (Figure 10) contenant quinze éléments catalytiques maintenus par deux peignes (Figure 11). Les éléments catalytiques sont des plaques en acier inoxydable de 129 mm de largeur, 139 mm de hauteur et 0,1 mm d'épaisseur, recouvertes d'un catalyseur à base de platine supporté sur de l'alumine. La partie basse des plaques comporte aussi du palladium sur environ 20 mm. Plus précisément, l'épaisseur de la plaque inox n'est que de 50  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur totale résultant du dépôt catalytique sur les deux faces de la plaque (environ 330 mg de catalyseur par plaque double face).

Notons que les recombineurs des sociétés AECL (plaques catalytiques à base de platine supporté sur zéolite) et NIS (palladium supporté sur des billes d'alumine) ont aussi été testés dans l'installation H2-PAR vis-à-vis d'un éventuel empoisonnement (Rongier *et al.*, 1998a ; 1998b).



**Figure 9** : le recombineur SIEMENS FR 90/1-150 sur H2-PAR.



**Figure 10** : tiroir du recombineur SIEMENS sans ses éléments catalytiques (vu de dessus).



**Figure 11** : tiroir du recombineur SIEMENS avec ses éléments catalytiques (vu de dessous).

### II.3 Instrumentation associée à l'installation H2-PAR

De nombreux moyens métrologiques permettent de suivre, en divers points de l'enceinte, la température et la composition de l'atmosphère (phase gazeuse et particules). Les mesures réalisées sont enregistrées en ligne par une acquisition numérique centralisée. Les principaux moyens utilisés sont décrits ci-dessous.

Les mesures des concentrations d'hydrogène sont assurées essentiellement par deux chromatographes en phase gazeuse. Ce système extrêmement fiable et précis ne permet malheureusement pas une analyse en continu de l'hydrogène, mais fournit des analyses de référence. C'est pourquoi, accessoirement, un spectromètre de masse (détecteur de fuites LEYBOLD UL 200 réglé sur la masse 2) et un détecteur catalytique dit "pellistor" (capteur type E1 permettant la mesure *in situ* associé une centrale de détection MSA Gasgard) ont été utilisés afin d'obtenir une analyse continue de l'hydrogène lors de certains essais. Nous avons ainsi contribué à l'amélioration des moyens métrologiques associés à la mesure de la concentration de l'hydrogène dans H2-PAR, précisément par l'introduction de mesures en continu, mais aussi par l'évaluation critique des moyens de mesure installés à demeure dans le dispositif expérimental. Les modifications des appareils d'analyse de l'hydrogène, en vue de les pour les adapter aux conditions thermodynamiques particulières de l'expérience, et l'interprétation des mesures réalisées, sont décrites en détail dans l'Annexe 1. Les autres gaz pouvant être analysés dans l'installation sont CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> (absorption IR) et O<sub>2</sub> (cellule paramagnétique), à l'aide d'un unique appareil situé hors enceinte. Ces analyses nécessitent donc des prélèvements gazeux, tout comme les chromatographes ou le spectromètre de masse. Le détecteur catalytique s'affranchit de cette contrainte.

Des thermocouples mesurent de nombreuses températures, certains permettant la régulation thermique de l'enceinte, et d'autres contribuant à l'instrumentation du recombineur. La mesure de la température des éléments catalytiques est notamment réalisée par l'intermédiaire de thermocouples, si possible brasés ou, à défaut, "clippés" sur ceux-ci.

Les mesures des débits des gaz injectés dans l'enceinte sont réalisées à l'aide de débitmètres massiques ; quant au débit gazeux traversant le recombineur, il est déduit de la vitesse du gaz, mesurée par un anémomètre à hélice, et de sa température au point de mesure.

Des échantillons des particules présentes dans l'enceinte sont prélevés par l'intermédiaire d'impacteurs ANDERSEN Mark II à 8 plateaux. Les prélèvements sont réalisés *via* un tube de 35 mm de diamètre situé au voisinage du centre de l'enceinte. Les caractéristiques physico-chimiques des particules récupérées sont déterminées *a posteriori* dans un laboratoire spécialisé du BRGM : taille, concentration par élément, et forme chimique.

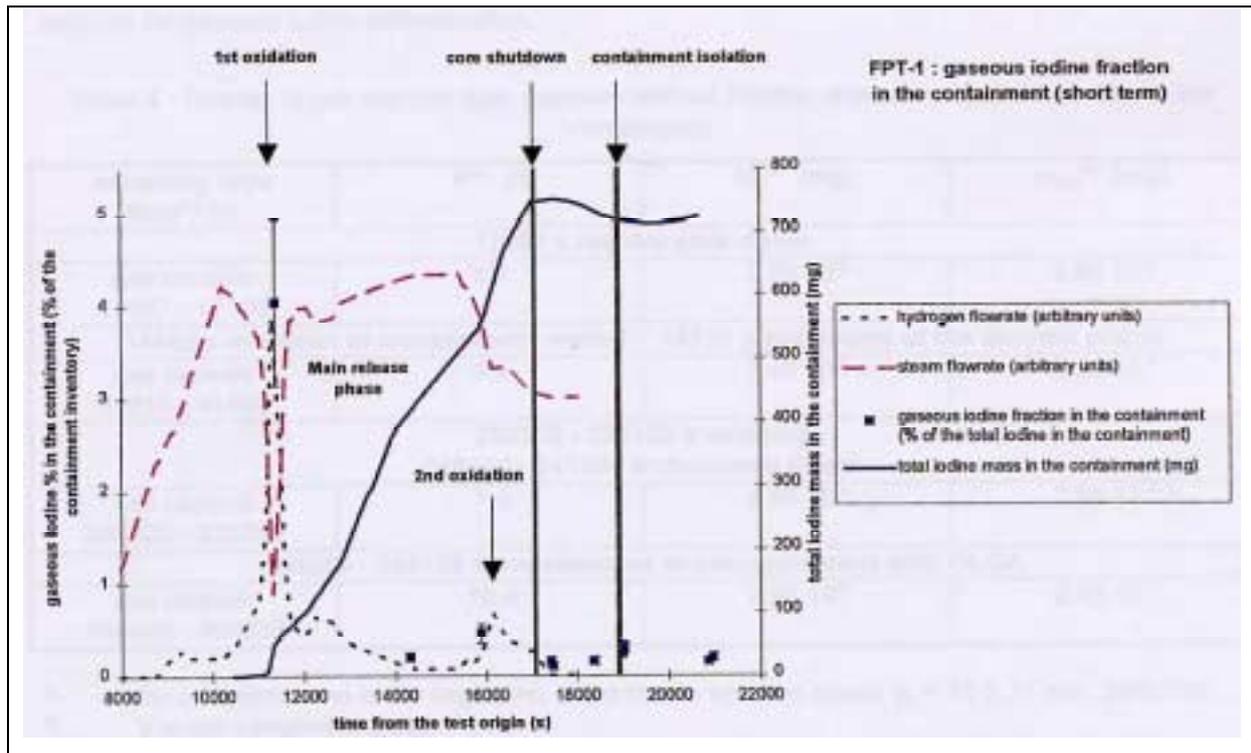
Signalons enfin qu'une caméra ultra-violet à 50 images par seconde permet de localiser une éventuelle inflammation du mélange gazeux. Elle utilise un filtre optique centré sur 308 nm qui correspond à l'une des raies de désexcitation des groupements hydroxyles formés en phase gazeuse lors de la combustion vive de l'hydrogène (Ljungström, 1989 ; Deutschmann, 1993).

### **III Déroulement d'un essai H2-PAR**

L'expérience doit se rapprocher des conditions qui existeraient dans une enceinte réacteur au cours d'un accident grave ayant conduit à la fusion du cœur, notamment en ce qui concerne les cinétiques de production d'hydrogène et des produits de fission, eux-mêmes simulés dans H2-PAR. L'expérience PHEBUS FPT1, qui reproduit en actif un accident avec fusion de cœur<sup>4</sup>, peut être considérée comme la plus représentative des séquences accidentelles. La Figure 12 (Jacquemain, 1999) représente les cinétiques de relâchement d'hydrogène, d'iode et de vapeur d'eau lors de cet essai. En considérant le relâchement d'iode particulière (*total iodine mass in the containment*) comme représentatif du relâchement des produits de fission, on constate que ceux-ci arrivent dans l'enceinte de confinement, pour l'essentiel, après le pic d'hydrogène. Pour des raisons de sécurité (le four à induction constituant un point chaud dont la température est très supérieure à la température d'ignition de l'hydrogène), l'injection d'hydrogène est réalisée après la production de particules. Il y a sans doute là le plus important déficit de représentativité de l'installation H2-PAR.

---

<sup>4</sup> Le programme PHEBUS-PF (Schwarz, 1999) est un programme international ayant pour objectif d'améliorer les connaissances scientifiques sur la fusion du cœur, et le comportement des produits de fission qui s'en dégageraient en situation d'accident grave survenant dans un réacteur à eau sous pression. L'installation expérimentale se compose en particulier d'un réservoir de 10 m<sup>3</sup> simulant l'enceinte de confinement du bâtiment réacteur, dans laquelle on étudie le comportement des produits de fission relâchés par un réacteur de type piscine d'une puissance de 40 MW.

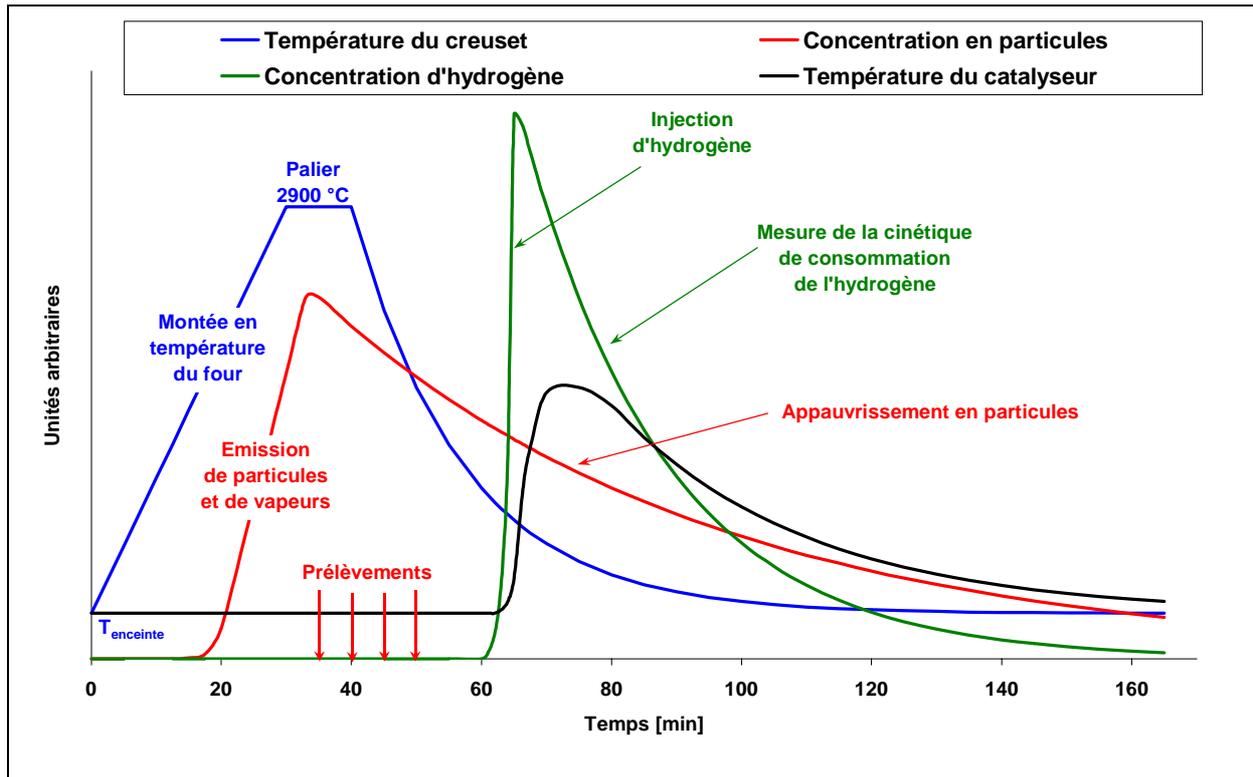


**Figure 12** : cinétiques de relâchement de l'hydrogène, de l'iode et de la vapeur d'eau lors de l'expérience PHEBUS FPT1 (d'après Jacquemain, 1999).

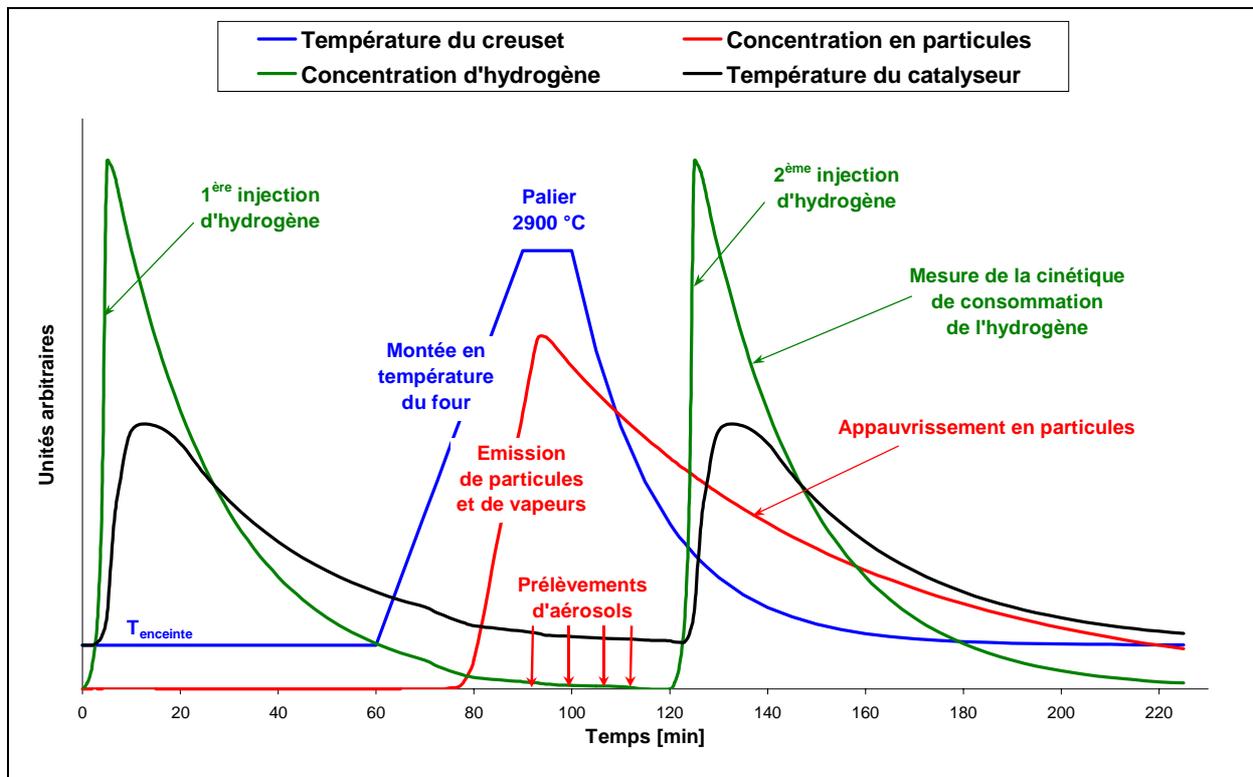
Pour évaluer l'importance de cet artefact, deux scénarios représentés qualitativement sur les Figures 13 et 14 ont été retenus dans les essais H2-PAR. Les deux séquences expérimentales se distinguent par la température des éléments catalytiques au moment de la mise en suspension des particules. En effet, les phénomènes de thermophorèse, prépondérants dès un  $\Delta T > 1^\circ\text{C}$  (Hadida, 1996), ont une forte influence sur le dépôt de ces particules sur les plaques catalytiques.

Avant le début de la séquence expérimentale, l'atmosphère est portée à la température désirée et, éventuellement, saturée en vapeur d'eau à cette même température. Puis l'un des deux scénarios est utilisé.

**Le scénario A** (Figure 13), le plus pénalisant vis à vis du dépôt des particules, suppose la mise en suspension de la charge polluante avec des plaques catalytiques froides, c'est-à-dire avant l'injection d'hydrogène, qui n'a lieu que lorsque la température du four est inférieure à la température d'ignition de l'hydrogène (nous avons systématiquement retenu  $600^\circ\text{C}$ ).



**Figure 13** : séquence expérimentale H2-PAR, scénario A. Production des particules avec un catalyseur froid.



**Figure 14** : séquence expérimentale H2-PAR, scénario B. Production des particules avec un catalyseur chaud.

**Le scénario B** (Figure 14), moins pénalisant, suppose la mise en suspension de la charge polluante avec des plaques catalytiques chaudes. Pour cela, une première injection d'hydrogène précède la fusion de la charge simulant le cœur et permet la mise en fonction du recombineur.

Le suivi de la vitesse de consommation de l'hydrogène dans l'enceinte H2-PAR permet de quantifier l'efficacité du recombineur testé. Notons, enfin, que les expériences d'empoisonnement sont en général précédées d'une expérience de référence sans particule, mais utilisant la même géométrie et le même lot d'éléments catalytiques.

#### **IV Représentativité de l'atmosphère de l'enceinte H2-PAR**

Les conditions accidentelles "hors dimensionnement" sont très dépendantes du type de réacteur et du scénario d'accident. Le Tableau III rassemble les conditions généralement retenues.

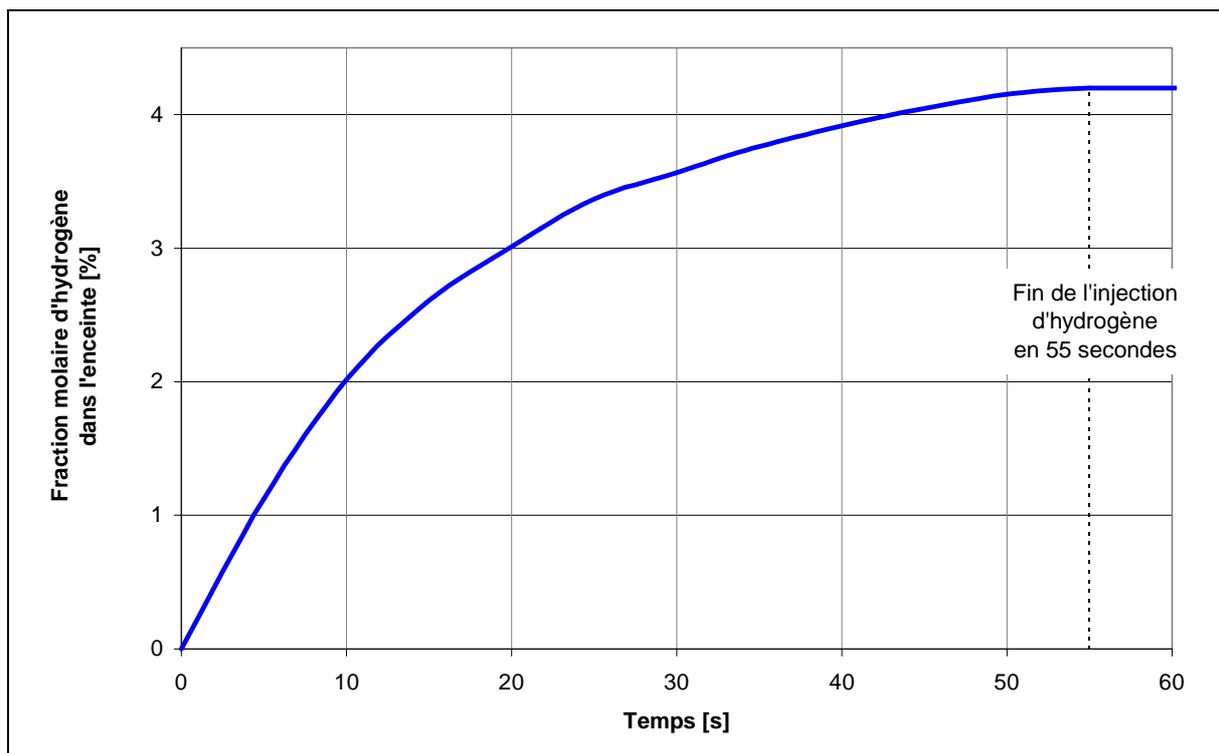
**Tableau III** : conditions accidentelles "hors dimensionnement".

- |   |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• température pouvant aller jusqu'à 155°C,</li><li>• pression pouvant aller jusqu'à 7 bar,</li><li>• fraction molaire de vapeur d'eau de 62%,</li><li>• fraction molaire de gaz incondensables de 38%,</li><li>• fraction molaire d'hydrogène pouvant aller jusqu'à 20% des gaz incondensables,</li><li>• concentration en particules comprise entre 1 et 10 g/m<sup>3</sup> et</li><li>• irradiation de l'ordre de 50 kGy/h une heure après l'accident (non reproduite sur H2-PAR)</li></ul> |
|---|

L'atmosphère H2-PAR vise à se rapprocher le plus possible de l'atmosphère accidentelle. C'est pourquoi les conditions expérimentales reproduisent au mieux :

- la composition du gaz porteur (air, vapeur d'eau et hydrogène),
- la composition des particules de l'aérosol, et
- les cinétiques de production de l'hydrogène et des aérosols attendues en réacteur lors d'une phase accidentelle.

Le dernier point a déjà été largement commenté dans le paragraphe précédent. La Figure 15 rapporte la cinétique d'injection de l'hydrogène, dite "injection de référence", retenue pour toutes les expériences H2-PAR en présence de particules. Précisons que cette cinétique est très rapide (injection de la totalité de l'hydrogène en 55 secondes), et n'est donc pas représentative des cinétiques plus lentes des scénarios accidentels. Cependant, certains essais sans particules ont été réalisés avec des cinétiques d'injection lentes, plus représentatives de la situation accidentelle.



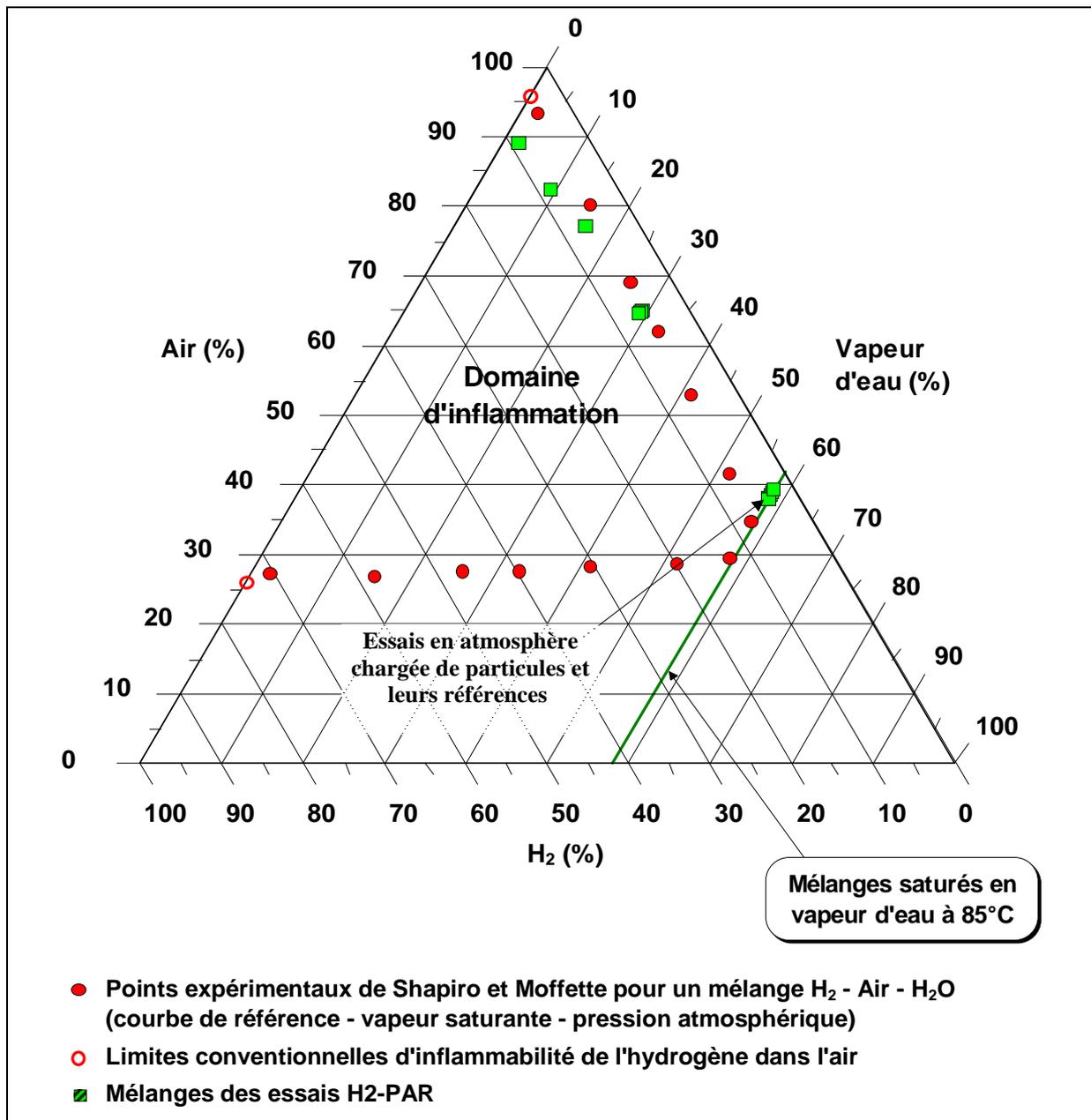
**Figure 15** : cinétique d'injection de l'hydrogène utilisée pour les expériences H2-PAR en présence de particules, dite "injection de référence".

#### IV.1 Composition du gaz porteur

La composition du mélange gazeux peut varier énormément en fonction du type d'accident et de son avancement (Leteinturier, 1998). Dans l'enceinte H2-PAR, il est possible de respecter des fourchettes représentatives de composition pour l'air (30% à 100%) et la vapeur d'eau (0% à 70%).

Par contre, pour des raisons de sécurité, la teneur en hydrogène autorisée dans l'enceinte H2-PAR a été limitée à 10% du gaz sec, ce qui reste significativement inférieur aux quantités susceptibles d'être produites dans un cas réel, avec oxydation de la totalité des gaines de

combustible (soit environ 20%, d'après le Tableau I). Cependant, ce paramètre n'est pas vraiment limitatif vis-à-vis de la représentativité de l'expérience. En effet, dans le cas réacteur, l'emplacement et le nombre de recombineurs seront choisis de telle façon que la concentration d'hydrogène n'atteigne jamais le seuil des mélanges inflammables, et cela quelle que soit la cinétique réaliste de production de l'hydrogène. La plupart des mélanges gazeux utilisés pour la cinquantaine d'expériences réalisées sur H2-PAR à ce jour sont représentés sur le diagramme ternaire de la Figure 16.



**Figure 16** : composition gazeuse des mélanges utilisés sur H2-PAR.

L'Annexe 2 passe en revue l'ensemble des mélanges gazeux utilisés. Pour les expériences d'empoisonnement, nous avons travaillé avec une composition d'atmosphère unique permettant d'augmenter la marge de sécurité — augmentation rendue nécessaire par la présence d'uranium naturel dans la charge. Ainsi, la température de l'atmosphère de l'enceinte a-t-elle été fixée à 85°C pour toutes ces expériences. En effet, cette température permet d'obtenir, quelle que soit la concentration en hydrogène, un mélange ininflammable dans le cas où l'atmosphère ( $P_{\text{totale}} = 1 \text{ bar}$ ) est saturée en vapeur d'eau ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 580 \text{ mbar}$  à 85°C) : la droite oblique tracée en gras sur la Figure 16 n'a pas d'intersection avec le domaine d'inflammation. Elle représente l'ensemble des mélanges air - hydrogène saturés en vapeur d'eau à 85°C, et dont la pression totale est de 1 bar. Les 10% d'hydrogène, en gaz sec qui sont autorisés dans H2-PAR, représentent alors une pression partielle d'hydrogène de 42 mbar ; il reste alors 388 mbar d'air.

Rappelons enfin que le principe même d'une enceinte souple, retenu pour H2-PAR, ne permet pas de reproduire la surpression attendue dans l'enceinte en cas d'accident.

## IV.2 Composition et caractérisation de l'aérosol

La production d'un aérosol représentatif dans l'enceinte H2-PAR est assurée par un four à induction qui porte à la fusion la charge décrite dans le Tableau IV, composée de 25 éléments et représentant  $5 \times 10^{-7}$  de l'inventaire du cœur d'un réacteur de 900 MW en fin de cycle. Le facteur  $5 \times 10^{-7}$  tient compte à la fois de l'échelle réduite de l'enceinte H2-PAR ( $10^{-4}$ ) et de la fraction de chaque élément supposée volatilisée dans un accident de référence.

**Tableau IV** : charge utilisée pour l'expérience H2-PAR.

Elément	Composé utilisé	Masse théorique de composé [mg] ( $5 \times 10^{-7}$ de l'inventaire cœur d'un réacteur de 900 MW)	Masse de composé utilisée [mg]
U	UO <sub>2</sub>	39800	39800
Fe	Fe	10300	10300
Cr	Cr	3100	3100
Ni	Ni	2050	2050
Zr	Zr	9100	9100
Sn	Sn	100	100
Ag	Ag	950	950
In	In	180	180
Cd	Cd	60	60
I	CsI	11	20*
Cs	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	81	81
Sr	SrCO <sub>3</sub>	39,5	39,5
Te	Te	11	20*
Ru	Ru	59,5	59,5
Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	218,5	218,5
Sb	Sb	0,5	20*
Se	Se	1,5	20*
Ba	Ba	34,5	34,5
Rb	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	20*
Y	Y	12	20*
Mo	Mo	76,5	76,5
Rh	Rh	10	20*
Pd	Pd	25	25
La	La	29,5	29,5
Br	KBr	0,5	20*
	<b>TOTAL</b>		<b>66328</b>

\* les éléments ayant une masse théorique inférieure à 20 mg sont arbitrairement plafonnés à 20mg pour les essais.

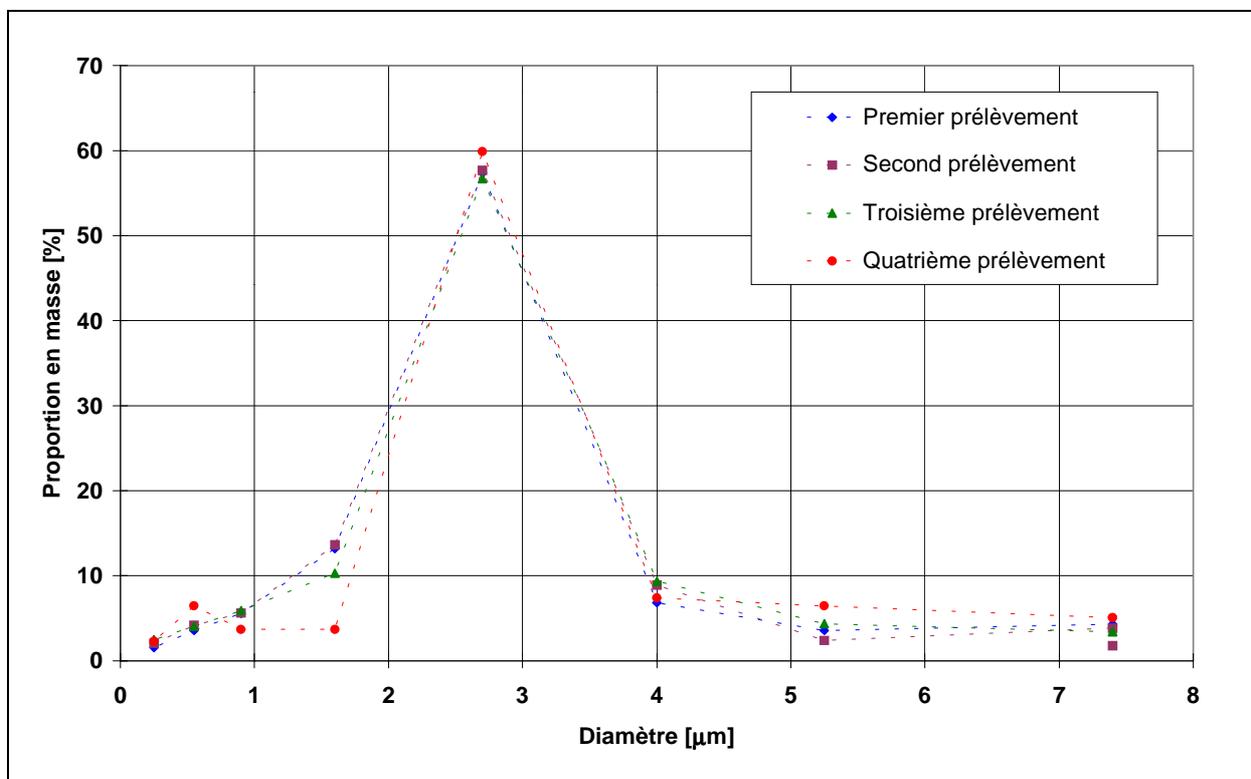
Les divers élément présents dans la charge correspondent :

- au combustible, pris en compte par l'uranium naturel (U<sup>238</sup>) sous forme d'UO<sub>2</sub> ;
- aux matériaux de structure introduits sous forme métallique, Zr et Sn, pour les gaines en Zircaloy<sup>®</sup>, Fe, Cr et Ni pour les constituants de l'acier inoxydable, et Ag, In et Cd pour les barres de contrôle ;
- aux produits de fission, 16 éléments étant pris en compte dans les expériences H2-PAR (I, Cs, Sr, Te, Ru, Ce, Sb, Se, Ba, Rb, Y, Mo, Rh, Pd, La, Br).

Aucun candidat potentiel à l’empoisonnement du catalyseur n’a été écarté, si ce n’est les composés présents en très petite quantité et les composés qui posent un problème de sécurité (As). Le bore n’est pas considéré dans cette étude, de même que sont *a priori* écartés les produits de dégradation des peintures (Pb) et des isolants électriques (S).

La charge, portée à 2900°C pendant 7 minutes (ce qui permet de dépasser la température de fusion de l’UO<sub>2</sub>), émet les éléments et leurs composés stables sous forme de vapeurs et de particules.

Les vapeurs sont essentiellement de l’iode moléculaire (di-iode I<sub>2</sub>) ; les autres composés, moins volatils, étant émis directement sous forme de particules, ou du moins se recondensant sous forme de particules. Malheureusement, nous ne disposons pas de moyens d’analyse de l’iode gazeux : nous ne pouvons donc pas quantifier sa présence dans l’enceinte H2-PAR et la comparer aux concentrations représentatives d’un accident (quelques millièmes de l’iode total).



**Figure 17** : distribution en masse des particules prélevées lors de l’essai E10.

Les particules formées ont été caractérisées quantitativement et qualitativement. La granulométrie en masse des particules mises en suspension est donnée sur la Figure 17, pour le seul essai E10. Elle montre une distribution normale très étroite, centrée entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ . Ce type de distribution est retrouvé pour toutes les expériences avec aérosol. La concentration massique en particules varie selon les essais entre 200 et 600  $\text{mg}/\text{m}^3$  (toutes particules confondues), ce qui est un peu inférieur à la concentration relevée lors de l'expérience PHEBUS-FPT1 de simulation d'accident, pour laquelle cette concentration est de l'ordre de 1000  $\text{mg}/\text{m}^3$  (Garnier, 1999).

Le rendement moyen de mise en suspension par élément (masse mise en suspension / masse initiale dans la charge) et la concentration élémentaire qui en est déduite sont donnés dans le Tableau V pour deux expériences (E16bis et AECL02). La comparaison des deux dernières lignes de ce tableau (masse mise en suspension provenant de la charge, et masse totale mise en suspension), montre que la majorité (60 à 90%) des particules mises en suspension proviennent des matériaux de structure du four (carbone ou tungstène), et non de la charge. Ce fait est vérifié pour toutes les expériences. La concentration en particules représentatives apparaît donc un ordre de grandeur en dessous de la concentration attendue en cas d'accident grave.

C'est pourquoi, une expérience supplémentaire (E28) a été réalisée avec une charge cinq fois plus importante que la charge habituelle, donnée dans le Tableau IV. Lors de cette expérience, une concentration massique de 1700  $\text{mg}/\text{m}^3$  a été observée. Mais là encore, seule une concentration de 100  $\text{mg}/\text{m}^3$  correspond aux éléments représentatifs initialement présents dans la charge (Rongier, 2000). Cependant, cette valeur est essentiellement due à la faiblesse du rendement de mise en suspension du fer et de l'argent qui sont habituellement les éléments majoritaires dans les particules de l'aérosol. La concentration des autres éléments mis en suspension a bien été multipliée par 5 environ par rapport aux expériences habituelles.

Notons, enfin, que les poisons les plus probables du catalyseur (Te, In, Cd, Sb) présentent un rendement de mise en suspension assez important, précisément du fait qu'eux-mêmes ou leurs composés sont relativement volatils. Quant à l'iode, que l'on ne retrouve pas ou peu sous forme particulaire, il est probablement émis sous forme gazeuse du fait de sa très grande volatilité qu'il conserve dans les conditions physico-chimiques de l'enceinte H2-PAR.

**Tableau IV** : rendements de mise en suspension et concentrations élémentaires pour les essais E16Bis et AECL02.

Elément	Rendement de mise en suspension [%]		Concentration [mg/m <sup>3</sup> ]	
	Essai E16Bis	Essai AECL02	Essai E16Bis	Essai AECL02
U	0,060	0,039	2,769	1,811
Fe	2,148	0,169	29,121	2,297
Cr	2,855	0,290	11,654	1,183
Ni	1,338	0,419	3,610	1,131
Zr	0,008	0,004	0,100	0,051
Sn	25,327	9,675	3,379	1,286
Ag	3,563	30,068	4,462	37,720
In	50,309	22,374	11,962	5,326
Cd	87,526	31,610	6,956	2,537
I	0,167	11,863	0,002	0,160
Cs	75,205	36,931	7,577	3,737
Sr	9,976	0,150	0,313	0,005
Te	24,471	21,143	0,599	0,634
Ru	0,007	0,007	0,001	0,001
Ce	0,118	0,043	0,011	0,004
Sb	7,140	8,262	0,181	0,223
Se	10,246	4,756	0,262	0,131
Ba	10,027	0,164	0,467	0,007
Rb	89,215	24,494	1,703	0,491
Y	0,355	2,730	0,009	0,073
Mo	0,552	0,297	0,055	0,030
Rh	0,040	0,022	0,001	0,001
Pd	5,782	2,162	0,198	0,069
La	0,113	0,074	0,004	0,0029
Br	0,187	28,168	0,003	0,498
<b>TOTAL charge</b>	<b>1,053</b>	<b>0,736</b>	<b>85,399</b>	<b>59,409</b>
<b>Total particules</b>			<b>≈ 200</b>	<b>570</b>

De nombreuses variétés de formes chimiques sont produites à partir de la charge : les différents équilibres thermodynamiques susceptibles de s'établir dans l'atmosphère du four ont été examinés par Marchand *et al.* (1998). Le Tableau VI détaille les différentes formes chimiques résultant directement des analyses. Elles mettent essentiellement en évidence des oxydes. Il est difficile de se prononcer sur leur représentativité, car il existe peu de données

relatives aux formes chimiques des particules provenant d'expériences de simulation d'accident grave "en-pile", les échantillons actifs étant délicats à manipuler (Leteinturier, 1998). Cependant, ces données, comme les analyses des impacteurs H2-PAR (Tableau VI), sont en bon accord avec les résultats fournis par le code de calcul THERMODATA (Marchand, 1996).

**Tableau VI** : formes chimiques des particules mises en suspension.

Element	Formes chimiques
U	UO <sub>2</sub> (Fe,Zr,U)O <sub>x</sub> (Sr,Ba,U)O <sub>x</sub>
Fe	(Fe,Sr,Ba,)(Cr,Fe)O <sub>2</sub> FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe,Ni,Cr Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> + spinelles
Ni	NiO Fe,Cr,Ni
Zr	ZrO <sub>2</sub> (FeZrU)O <sub>x</sub>
Sn	Sn SnO <sub>2</sub>
Ag	Ag AgI InAgI <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> O AgFeO <sub>2</sub> (Ag,Fe,Cr,Ca,Ba)O <sub>2</sub>
In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> InAgI <sub>4</sub> In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Cd	CdO CdCs(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
I	InAgI <sub>4</sub> AgI CsI I <sub>2</sub>
Cs	Cs Cs(OH) CsI Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> CsCd(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
Sr	Sr(OH) <sub>2</sub> (Sr,Ba,U)O <sub>x</sub> SrO
Te	Te In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Ru	Ru RuO <sub>2</sub>
Ce	CeO <sub>2</sub>
Sb	
Se	SeO <sub>3</sub>
Ba	(Ba,Sr,U)O <sub>x</sub> (Ba,Sr,Ca,Fe)(Cr,Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Ba,Fe,Ag,Cr,Ca)O <sub>2</sub>

Enfin, comme cela a déjà été brièvement signalé, quelques constituants ne sont pas pris en compte dans l'enceinte H2-PAR. Il s'agit essentiellement :

- des vapeurs provenant de la combustion de peintures qui contiennent du plomb, poison des catalyseurs de combustion ; une expérience spécifique est prévue sur l'installation pour prendre en compte un possible effet d'un composé organique du plomb sur l'efficacité des recombineurs ;
- des vapeurs et particules provenant de la dégradation ou de la combustion de câbles électriques (soufre du caoutchouc vulcanisé) ; des expériences spécifiques concernant ce problème d'empoisonnement, ont été effectuées sur l'installation KALI-H2 (Braillard, 1998a et 1998b).
- de l'iode organique (ICH<sub>3</sub>) formé par interaction de l'iode moléculaire avec les peintures (Marchand, 1997).
- des gaz de radiolyse (essentiellement O<sub>3</sub> et NO<sub>x</sub>, en fractions molaires ne dépassant pas 100 ppm), et plus généralement de l'effet des radiations sur le catalyseur, puisque l'expérience H2-PAR se déroule en inactif. Cependant les métaux et céramiques qui composent les recombineur sont connus pour ne pas être affectés par les doses aux débits accidentel (Braillard, 1997a). Par ailleurs, Dewitt *et al.* (1997) rapportent qu'il n'y a pas de perte d'efficacité pour un recombineur AECL dont le catalyseur a reçu 480 kGy de radiation  $\gamma$  (cette dose correspond environ à 10 heures de séjour dans l'enceinte de confinement en cas d'accident).

## **V Résultats expérimentaux**

### **V.1 Les essais de référence**

Nous appelons essais "de référence" les expériences sans aérosol. Elles ont permis de mesurer une cinétique de référence de l'oxydation de l'hydrogène par le recombineur, et de préciser son mode de fonctionnement.

#### **V.1.1 Calculs de la vitesse de consommation d'hydrogène**

La vitesse de consommation d'hydrogène par le recombineur peut être calculée à partir des mesures effectuées pendant le déroulement de l'expérience. Elle peut être obtenue, soit à partir des mesures des concentrations d'hydrogène en différents points de l'enceinte, soit à partir des mesures du débit gazeux traversant le recombineur et des concentrations

d'hydrogène en entrée et sortie de celui-ci. Nous présentons ces deux calculs et comparons les résultats obtenus.

*V.1.1.1 Calculs de la vitesse de consommation d'hydrogène à partir des concentrations d'hydrogène dans l'enceinte*

Le bilan molaire des espèces gazeuses présentes dans l'enceinte H2-PAR est donné dans le Tableau VII, en supposant l'injection d'hydrogène terminée et une absence de fuite (gaz entrant ou sortant de l'enceinte). Il tient compte de la stœchiométrie de la réaction d'oxydation de l'hydrogène ( $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ) et de la saturation en vapeur d'eau de l'atmosphère isotherme. Enfin, il correspond à la seule phase de consommation d'hydrogène et suppose donc l'injection d'hydrogène terminée.

**Tableau VII** : bilan molaire dans l'enceinte H2-PAR, hors injection d'hydrogène ( $v_{\text{sec}}$  est la fraction molaire d'incondensable)

Espèce gazeuse	Quantité initiale présente dans l'enceinte [mol]	Quantité présente au temps $t_i$ pendant la phase de consommation d'hydrogène (injection $\text{H}_2$ terminée) [mol]
$\text{H}_2$	$n_{\text{H}_2}^0$	$n_{\text{H}_2}$
$\text{O}_2$	$n_{\text{O}_2}^0$	$n_{\text{O}_2}^0 - \frac{1}{2}(n_{\text{H}_2}^0 - n_{\text{H}_2})$
Total incondensables	$n_{\text{sec}}^0$	$n_{\text{sec}}^0 - \frac{3}{2}(n_{\text{H}_2}^0 - n_{\text{H}_2})$
$\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1 - v_{\text{sec}}}{v_{\text{sec}}} n_{\text{sec}}^0$	$\frac{1 - v_{\text{sec}}}{v_{\text{sec}}} (n_{\text{sec}}^0 - \frac{3}{2}(n_{\text{H}_2}^0 - n_{\text{H}_2}))$
Total	$\frac{n_{\text{sec}}^0}{v_{\text{sec}}}$	$\frac{1}{v_{\text{sec}}} (n_{\text{sec}}^0 - \frac{3}{2}(n_{\text{H}_2}^0 - n_{\text{H}_2}))$

La fraction molaire d'hydrogène par rapport aux incondensables,  $v_{\text{H}_2}^{\text{sec}}$ , qui est la valeur donnée par les chromatographes en phase gazeuse, vaut alors :

$$v_{\text{H}_2}^{\text{sec}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{sec}}^0 - \frac{3}{2}(n_{\text{H}_2}^0 - n_{\text{H}_2})}$$

Nous en déduisons le nombre de moles d'hydrogène présentes dans l'enceinte à l'instant  $t_i$  :

$$n_{\text{H}_2}(t_i) = \frac{v_{\text{H}_2}^{\text{sec}}(t_i) (n_{\text{sec}}^0 - \frac{3}{2} n_{\text{H}_2}^0)}{1 - \frac{3}{2} v_{\text{H}_2}^{\text{sec}}(t_i)} \quad (\text{I-1})$$

La vitesse de consommation de l'hydrogène à l'instant  $t_i$  est alors calculée comme la pente de la tangente en  $t_i$  au polynôme du second degré passant par les points  $n_{H_2}(t_{i-1})$ ,  $n_{H_2}(t_i)$  et  $n_{H_2}(t_{i+1})$ , comme illustré sur la Figure 18.

Les coefficients du polynôme  $n_{H_2}(t) = at^2 + bt + c$  sont donnés par les expressions :

$$a_i = \frac{(n_{H_2}(t_i) - n_{H_2}(t_{i-1}))(t_i - t_{i+1}) - (n_{H_2}(t_i) - n_{H_2}(t_{i+1}))(t_i - t_{i-1})}{(t_i^2 - t_{i-1}^2)(t_i - t_{i+1}) - (t_i^2 - t_{i+1}^2)(t_i - t_{i-1})}$$

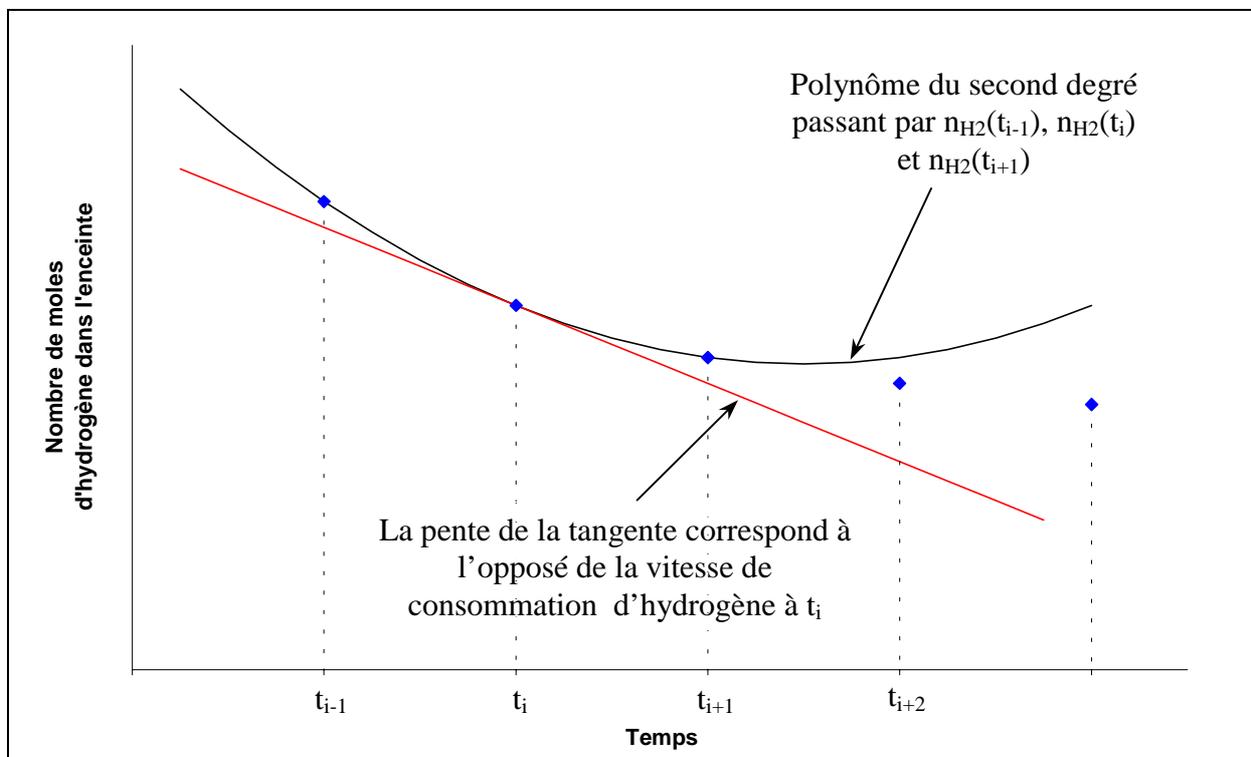
$$\text{et } b_i = \frac{(n_{H_2}(t_i) - n_{H_2}(t_{i-1})) - a_i(t_i^2 - t_{i-1}^2)}{(t_i - t_{i-1})}$$

La vitesse de consommation massique de l'hydrogène vaut alors :

$$-\frac{dm_{H_2}}{dt}(t_i) = -M_{H_2}(2a_i t_i + b_i) \quad (\text{I-2})$$

où :

- $m_{H_2}$  est la masse d'hydrogène présent dans l'enceinte, et
- $M_{H_2} = 2 \text{ g/mol}$  la masse molaire de l'hydrogène.



**Figure 18** : calcul de la consommation d'hydrogène d'après le nombre de moles d'hydrogène présentes dans l'enceinte H2-PAR.

L'application de ce calcul aux expériences H2-PAR suppose la connaissance des fractions molaires d'hydrogène rapportées aux incondensables,  $v_{H_2}^{sec}$  moyennes dans l'enceinte aux instants  $t_{i-1}$ ,  $t_i$  et  $t_{i+1}$ , et des nombres initiaux de moles d'incondensables,  $n_{sec}^0$ , et d'hydrogène,  $n_{H_2}^0$ , présents dans l'enceinte.

La fraction molaire d'hydrogène, exprimée par rapport aux incondensables,  $v_{H_2}^{sec}$ , est déterminée comme la moyenne des valeurs enregistrées par les analyseurs d'hydrogène, valeurs qui correspondent à des mesures hors cheminée et hors panache du recombineur, où le mélange gazeux est appauvri en hydrogène. Cela suppose que nous ne tenions pas compte de l'inhomogénéité des concentrations en hydrogène dans l'enceinte (mélange appauvri en hydrogène en sortie du recombineur, par exemple). Cette approximation est la source d'une première erreur, estimée à 5%, et bien supérieure à l'incertitude globale liée à la seule mesure, estimée elle à 1,7% (Leteinturier, 1998).

La quantité d'hydrogène injectée dans l'enceinte,  $n_{H_2}^0$ , est relativement bien connue puisqu'elle provient de la détente d'une bouteille en surpression. En revanche, la quantité d'incondensables (air + hydrogène injecté) initialement dans l'enceinte,  $n_{sec}^0$ , est plus difficile à estimer. En effet, l'utilisation d'une enceinte souple rend difficile la connaissance de la quantité d'air initialement confinée. Pour une expérience à 85°C, nous avons en général  $n_{sec}^0 = 98$  mol, estimé à 5% près, ce qui introduit nécessairement sur le calcul de la vitesse de consommation de l'hydrogène une erreur du même ordre.

L'estimation de l'erreur globale sur la vitesse de consommation de l'hydrogène est finalement de 10%, si l'on adopte ce mode de calcul.

Le pas temporel,  $\Delta t = t_i - t_{i-1}$ , utilisé pour le calcul correspond à l'écart de temps entre deux mesures dans le cas de l'utilisation des chromatographes en phase gazeuse (soit en général de l'ordre de 60 secondes).

V.1.1.2 *Calculs de la vitesse de consommation d'hydrogène à partir du débit et des concentrations d'hydrogène dans le recombineur*

On suppose que le recombineur fonctionne en équilibre quasi-stationnaire, c'est-à-dire que la masse de chaque espèce contenue dans le recombineur est sensiblement constante (ce qui exclut les transitoires "violents", comme lors du démarrage du recombineur pendant l'injection de l'hydrogène). Un certain nombre de bilans peuvent être effectués sur les espèces gazeuses entrant et sortant du recombineur.

La consommation d'hydrogène peut être exprimée par l'équation bilan :

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Hydrogène} \\ \text{entrant dans} \\ \text{le recombineur} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Hydrogène} \\ \text{sortant du} \\ \text{recombineur} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Hydrogène} \\ \text{consommé par} \\ \text{le recombineur} \end{array} \right]$$

ou en différenciant,

$$D_{n_{H_2}}^{\text{in}} = D_{n_{H_2}}^{\text{out}} - \frac{dn_{H_2}}{dt} \quad (\text{I-3})$$

où  $D_{n_{H_2}}^{\text{in}}$  et  $D_{n_{H_2}}^{\text{out}}$  sont respectivement les débits molaires d'hydrogène entrant et sortant du recombineur et  $n_{H_2}$  la quantité d'hydrogène présente dans l'enceinte.

Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction d'oxydation de l'hydrogène  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ , le bilan molaire entre l'entrée et la sortie du recombineur donne :

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Moles de gaz} \\ \text{sortant du} \\ \text{recombineur} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Moles de gaz} \\ \text{entrant dans} \\ \text{le recombineur} \end{array} \right] - \underbrace{\left[ \begin{array}{c} \text{Hydrogène} \\ \text{consommé par} \\ \text{le recombineur} \end{array} \right]}_{-\int \frac{dn_{H_2}}{dt} dt} - \underbrace{\left[ \begin{array}{c} \text{Oxygène} \\ \text{consommé par} \\ \text{le recombineur} \end{array} \right]}_{-\int \frac{1}{2} \frac{dn_{H_2}}{dt} dt} + \underbrace{\left[ \begin{array}{c} \text{Vapeur d'eau} \\ \text{produite par} \\ \text{le recombineur} \end{array} \right]}_{-\int \frac{dn_{H_2}}{dt} dt}$$

ou en différenciant,

$$D_n^{\text{out}} = D_n^{\text{in}} + \frac{1}{2} \frac{dn_{H_2}}{dt} \quad (\text{I-4})$$

où  $D_n^{\text{in}}$  et  $D_n^{\text{out}}$  sont respectivement les débits molaires entrant et sortant du recombineur.

Enfin le bilan sur les seuls incondensables donne :

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Incondensables} \\ \text{sortant du} \\ \text{recombineur} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Incondensables} \\ \text{entrant dans} \\ \text{le recombineur} \end{array} \right] - \underbrace{\left[ \begin{array}{c} \text{Hydrogène} \\ \text{consommé par} \\ \text{le recombineur} \end{array} \right]}_{-\int \frac{dn_{H_2}}{dt} dt} - \underbrace{\left[ \begin{array}{c} \text{Oxygène} \\ \text{consommé par} \\ \text{le recombineur} \end{array} \right]}_{-\int \frac{1}{2} \frac{dn_{H_2}}{dt} dt}$$

ou en différentiant,

$$D_{n_{sec}}^{out} = D_{n_{sec}}^{in} + \frac{3}{2} \frac{dn_{H_2}}{dt} \quad (I-5)$$

où  $D_{n_{sec}}^{in}$  et  $D_{n_{sec}}^{out}$  sont respectivement les débits molaires d'incondensables entrant et sortant du recombineur.

Or,  $D_{n_{H_2}}^{in} = v_{H_2}^{in} D_n^{in} = v_{sec}^{in} v_{H_2}^{sec,in} D_n^{in}$  et, compte tenu de (I-4), on a :

$$D_{n_{H_2}}^{in} = v_{sec}^{in} v_{H_2}^{sec,in} \left( D_n^{out} - \frac{1}{2} \frac{dn_{H_2}}{dt} \right) \quad (I-6)$$

où :

- $v_{H_2}^{in}$  est la fraction molaire d'hydrogène à l'entrée du recombineur,
- $v_{H_2}^{sec,in}$  est la fraction molaire d'hydrogène par rapport aux incondensables à l'entrée du recombineur, et
- $v_{sec}^{in}$  est la fraction molaire d'incondensables à l'entrée du recombineur.

De même,  $D_{n_{H_2}}^{out} = v_{H_2}^{sec,out} D_{n_{sec}}^{out} = v_{H_2}^{sec,out} \left( D_{n_{sec}}^{in} + \frac{3}{2} \frac{dn_{H_2}}{dt} \right)$  d'après (I-5).

Or,  $D_{n_{sec}}^{in} = v_{H_2}^{in} D_n^{in}$  et, compte tenu de (I-4), on a :

$$D_{n_{H_2}}^{out} = v_{H_2}^{sec,out} \left( v_{sec}^{in} \left( D_n^{out} - \frac{1}{2} \frac{dn_{H_2}}{dt} \right) + \frac{3}{2} \frac{dn_{H_2}}{dt} \right) \quad (I-7)$$

où  $v_{H_2}^{sec,out}$  est la fraction molaire d'hydrogène par rapport aux incondensables à la sortie du recombineur.

En reportant (I-6) et (I-7) dans (I-3), on trouve la vitesse de consommation de l'hydrogène en fonction du débit gazeux sortant du recombineur et des concentrations d'hydrogène en entrée et sortie de celui-ci :

$$-\frac{dm_{H_2}}{dt} = M_{H_2} \frac{v_{sec}^{in} (v_{H_2}^{sec,in} - v_{H_2}^{sec,out})}{1 - \frac{1}{2} v_{sec}^{in} (v_{H_2}^{sec,in} - v_{H_2}^{sec,out}) - \frac{3}{2} v_{H_2}^{sec,out}} D_n^{out} \quad (I-8)$$

En réalité, ce n'est pas le débit mais la vitesse de sortie des gaz du recombineur qui est mesurée dans H2-PAR. En supposant que la vitesse mesurée corresponde à la vitesse moyenne des gaz sortant du recombineur, ces deux grandeurs sont reliées par l'expression :

$$D_n^{out} = \frac{P_0 v^{out} S^{out}}{RT^{out}} \quad (I-9)$$

dans laquelle :

- $P_0$  est la pression dans l'enceinte (1 atm),
- $S^{out}$  est l'aire de la section horizontale du recombineur au niveau de la mesure de vitesse,
- $T^{out}$  est la température du gaz au niveau de la mesure de vitesse,
- $R$  est la constante des gaz parfait, et
- $v^{out}$  est la vitesse mesurée dans la cheminée en sortie de recombineur.

On peut alors calculer la vitesse de consommation de l'hydrogène en fonction des seules variables mesurées sur H2-PAR (les concentrations d'hydrogène en entrée et sortie, et la vitesse du mélange gazeux en sortie du recombineur) :

$$-\frac{dm_{H_2}}{dt} = \frac{2M_{H_2} v_{sec}^{in} (v_{H_2}^{sec,in} - v_{H_2}^{sec,out})}{2 - v_{sec}^{in} (v_{H_2}^{sec,in} - v_{H_2}^{sec,out}) - 3v_{H_2}^{sec,out}} \frac{P_0 S^{out}}{RT^{out}} v^{out} \quad (I-10)$$

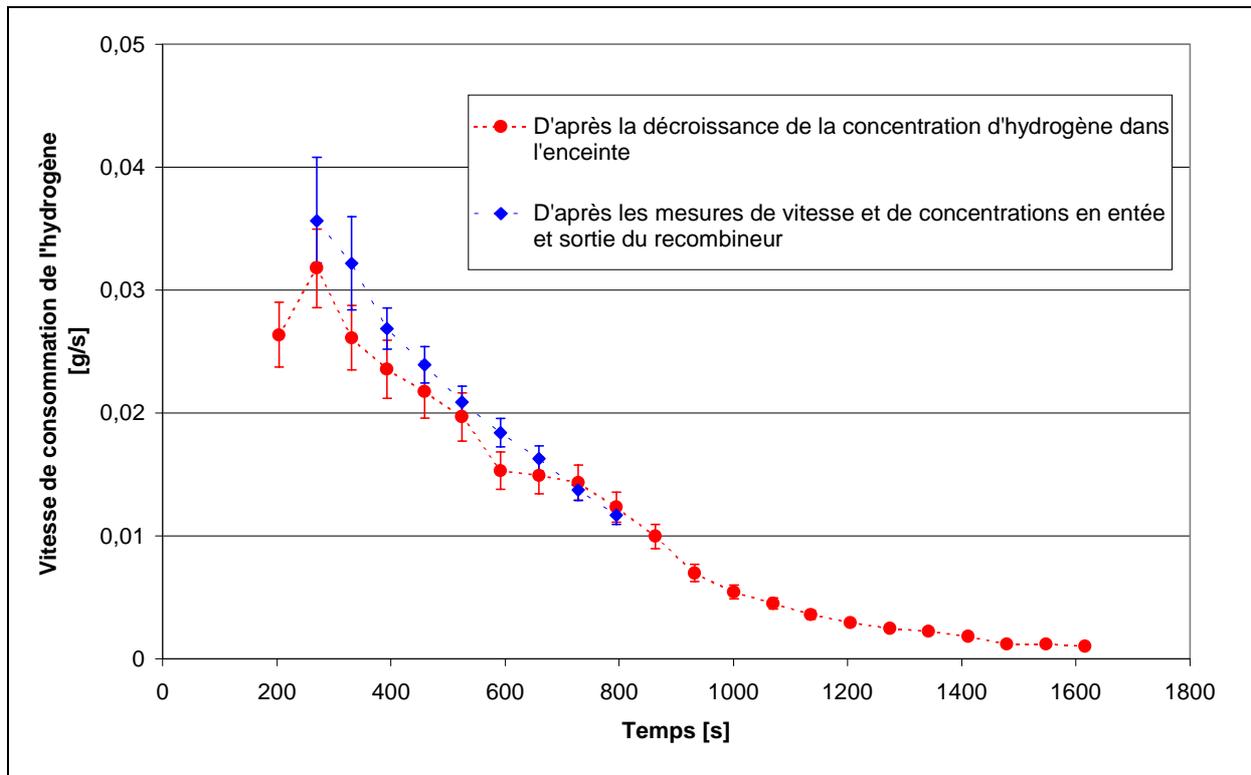
La principale source d'erreur dans ce calcul provient de la mesure de vitesse (limite de sensibilité de l'anémomètre à hélice utilisé) et de l'hypothèse faite d'un profil de vitesse homogène dans le plan où est effectuée la mesure. Or, cette hypothèse n'est pas vérifiée au voisinage des parois de la cheminée : si l'on peut affirmer que le flux est laminaire dans la cheminée, on ignore en revanche la répartition des vitesses dans ce conduit. Nous avons estimé l'erreur globale sur la vitesse de consommation de l'hydrogène à 10% dans ce mode de calcul.

La mesure de vitesse du flux de convection dans le recombineur est effectuée en sortie, au milieu de la cheminée. En général, la connaissance de la vitesse d'entrée du flux dans le réacteur catalytique est plus utile mais, pour des raisons pratiques, celle-ci est difficilement mesurable. En effet, les hautes températures (environ 900°C) régnant à la base des éléments catalytiques, et la jupe trop courte (environ 30 mm) qui prolonge la cheminée en dessous des plaques catalytiques, rendent une mesure de vitesse très délicate avec une instrumentation classique. Cependant, la vitesse d'entrée,  $v^{\text{in}}$ , peut être déduite de celle de sortie :

$$v^{\text{in}} = \frac{2 - 3v_{\text{H}_2}^{\text{sec, out}}}{2 - v_{\text{sec}}^{\text{in}} (v_{\text{H}_2}^{\text{sec, in}} - v_{\text{H}_2}^{\text{sec, out}}) - 3v_{\text{H}_2}^{\text{sec, out}}} \frac{S^{\text{out}} T^{\text{in}}}{S^{\text{in}} T^{\text{out}}} v^{\text{out}}$$

où  $S^{\text{in}}$  est l'aire de la section horizontale du recombineur en entrée, et  $T^{\text{in}}$  la température du gaz au niveau de cette section.

### V.1.1.3 Comparaison des deux modes de calcul



**Figure 19** : comparaison des deux calculs de la vitesse de consommation de l'hydrogène pour l'expérience de référence E2-6.

La Figure 19 compare les résultats des deux calculs de la vitesse de consommation de l'hydrogène en fonction du temps lors de l'essai de référence E2-6 (85°C, 580 mbar de vapeur d'eau et 42 mbar d'hydrogène), l'un des mieux instrumentés de la grille d'essai.

Le calcul effectué avec la mesure de vitesse ne se poursuit pas au delà de 800 secondes car la vitesse du courant gazeux dans le recombineur correspond alors à la limite de sensibilité de l'anémomètre utilisé. Malgré des hypothèses et des sources d'erreurs différentes, les deux calculs conduisent à des résultats comparables. Le calcul utilisant la vitesse du gaz dans le recombineur fournit un résultat légèrement supérieur, ce qui montre que la vitesse mesurée est sans doute légèrement supérieure à la vitesse moyenne (qui intègre une vitesse nulle contre les parois). Par la suite, seul le premier mode de calcul sera utilisé car la mesure de vitesse ne fut opérationnelle que dans un petit nombre d'expériences.

### V.1.2 Efficacité du réacteur catalytique

La réaction d'oxydation de l'hydrogène est d'ordre 1 vis-à-vis du réactif minoritaire, et d'ordre nul vis-à-vis du réactif majoritaire, aussi bien sur palladium que sur platine (Boudart, 1978). Nous avons nous-mêmes vérifié, sur des catalyseurs génériques, qu'en cas d'excès d'oxygène la réaction est d'ordre un vis-à-vis de l'hydrogène (*cf.* Chapitre II). La vitesse de réaction molaire, ou taux de réaction molaire, en excès d'oxygène (conditions H2-PAR) peut donc s'écrire :

$$-\frac{dn_{H_2}}{dt} = \kappa [H_2] \quad (I-11)$$

où :

- $[H_2]$  est la concentration en hydrogène dans l'enceinte  $[mol.m^{-3}]$ , et
- $\kappa$  est la constante de vitesse ne dépendant que de la température du catalyseur  $[m^3.s^{-1}]$ .

Nous préférons une relation utilisant la fraction molaire d'hydrogène qui, dans les conditions spécifiques de l'enceinte H2-PAR isotherme et isobare, peut s'écrire<sup>5</sup> :

$$-\frac{dm_{H_2}}{dt} = M_{H_2} \kappa [H_2] = M_{H_2} \kappa \frac{P_0}{RT_0} v_{H_2} = K v_{H_2} \quad (I-12)$$

---

<sup>5</sup> Cette définition,  $-dm_{H_2}/dt = K v_{H_2}$ , est utilisée plutôt que l'équation (I-11) lors des études relatives aux recombineurs car elle permet de relier directement la consommation d'hydrogène à la fraction molaire d'hydrogène, paramètre important vis-à-vis de l'inflammabilité du mélange gazeux.

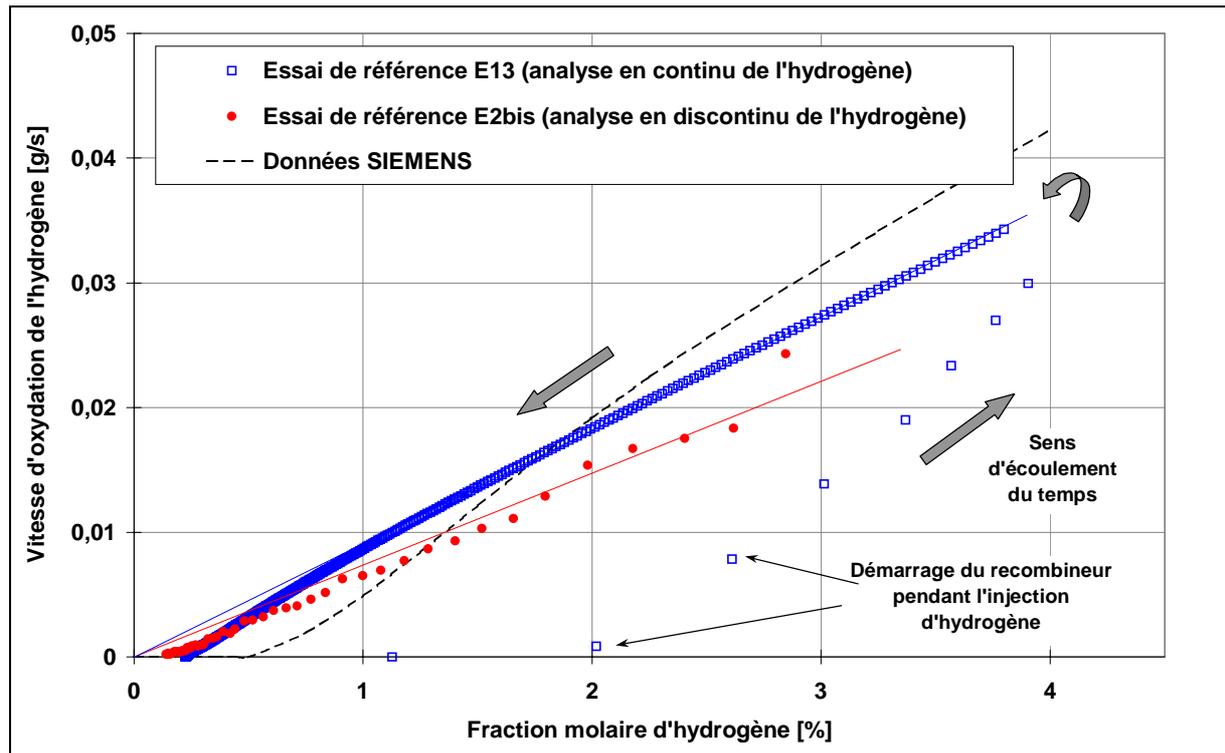
où :

- $M_{H_2}$  est la masse molaire de l'hydrogène ( $2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),
- $P_0$  est la pression de l'enceinte ( $101300 \text{ Pa}$ ),
- $T_0$  est la température de l'enceinte ( $85^\circ\text{C}$ ),
- $R$  est la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),
- $v_{H_2}$  est la fraction molaire d'hydrogène [sans unité], et
- $K = M_{H_2} \kappa \frac{P_0}{RT_0}$  est un coefficient cinétique [ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ].

*A priori*, le coefficient cinétique  $K$ , qui dépend de la température du catalyseur mais aussi de la pression et de la température de l'enceinte, est différent d'une constante de vitesse qui ne dépend que de la température du catalyseur. Cependant, toutes les expériences étant effectuées à température ( $T_0 = 85^\circ\text{C}$ ) et pression ( $P_0 = 1 \text{ atm}$ ) constantes, cette différence n'apparaît pas de manière explicite dans nos résultats.

La Figure 20 représente la vitesse d'oxydation de l'hydrogène en fonction de la fraction molaire d'hydrogène présente dans l'enceinte pour les essais de référence E2bis et E13. Le coefficient cinétique  $K$  est sensiblement constant pour une fraction molaire d'hydrogène supérieure à 0,5% (hors phase de mise en fonctionnement du recombineur, lors de l'injection de l'hydrogène). Cette constante correspond à un coefficient cinétique  $K_g$  dit "global", donné par les pentes des droites tracées sur la Figure 20. Celles-ci sont l'extrapolation linéaire, passant par l'origine, des points d'abscisse supérieure à 0,5%.

Les vitesses de réaction données pendant la phase d'injection de l'hydrogène (démarrage du recombineur), sont relativement approximatives : l'abscisse correspond, entre autres, à l'hydrogène présent dans l'enceinte, et pas nécessairement à la fraction molaire d'hydrogène au contact du recombineur (l'homogénéisation de l'atmosphère n'étant pas instantanée). L'analyse de l'hydrogène par les chromatographes en phase gazeuse ne permet de donner une vitesse de réaction qu'après trois mesures : comme nous l'avons montré dans l'Annexe 1, les deux ou trois premières mesures ne sont pas fiables (ce qui correspond à une durée de trois minutes après le début de l'injection d'hydrogène).



**Figure 20** : vitesse d'oxydation de l'hydrogène pour les essais de référence E2bis et E13 en fonction de la fraction molaire d'hydrogène présente en moyenne dans l'enceinte. La vitesse d'oxydation de l'hydrogène, déduite de la mesure en continu, provient de la dérivée d'un polynôme d'ordre 6 interpolant le nombre de moles d'hydrogène présentes dans l'enceinte, ce nombre étant calculé à partir des fractions molaires hydrogène données par le spectromètre de masse. L'intervalle temporel entre chaque point de mesure est constant : il vaut 5 secondes dans le cas de l'utilisation d'une analyse en continu de l'hydrogène (spectromètre de masse) et environ 60 secondes dans le cas de l'utilisation des chromatographes en phase gazeuse.

En faisant quelques approximations, le coefficient cinétique global  $K_g$  peut être calculé simplement à partir des mesures directes des fractions molaires d'hydrogène effectuées lors des expériences. En effet, la masse d'hydrogène présente dans l'enceinte vaut :

$$m_{H_2} = M_{H_2} n_{total} v_{H_2}$$

où  $n_{total}$  est le nombre total de moles de gaz de l'enceinte. Or, cette quantité varie peu au cours d'une expérience (environ 6% sur la partie de l'essai qui fait suite à l'injection d'hydrogène).

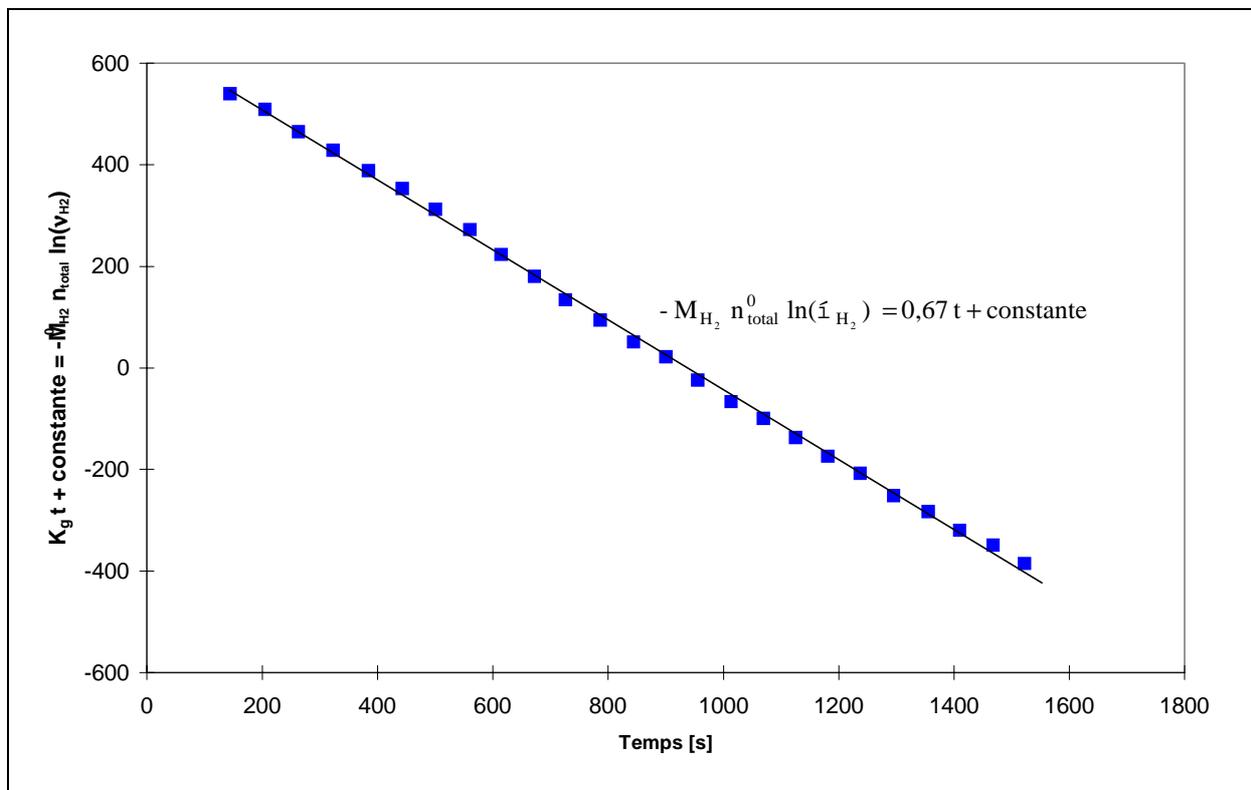
En l'assimilant à une constante ( $n_{total}^0$ ) sur l'ensemble de l'essai, la fraction molaire d'hydrogène vérifie alors l'équation différentielle :

$$\frac{dm_{H_2}}{dt} = M_{H_2} n_{total}^0 \frac{dv_{H_2}}{dt} = -K v_{H_2} \quad (I-13)$$

Sur le domaine ( $v_{H_2} > 0,5\%$  et hors injection) pour lequel coefficient cinétique  $K$  est constant et vaut  $K_g$ , celui-ci est donné par la pente de la droite :

$$-M_{H_2} n_{total}^0 \ln(v_{H_2}) = K_g t + \text{constante} \quad (I-14)$$

Cette droite est tracée sur la Figure 21 pour l'expérience E2bis, dans laquelle nous trouvons  $K_g = 0,67 \pm 0,04 \text{ g.s}^{-1}$ . **Par la suite, nous relierons directement l'efficacité du recombineur au coefficient cinétique global  $K_g$ .**



**Figure 21** : détermination du coefficient cinétique global  $K_g$  pour l'expérience E2bis d'après l'équation (I-14). Les points pris en compte sont uniquement ceux pour lesquels la fraction molaire d'hydrogène est supérieure à 0,5%.

Le Tableau VIII regroupe l'ensemble des coefficients cinétiques globaux obtenus dans l'installation H2-PAR pour les six essais sans aérosols. Leur moyenne donne  $K_{g \text{ moyen}} = 0,90 \text{ g.s}^{-1}$  avec un écart type de  $0,24 \text{ g.s}^{-1}$ , ce qui représente 27% de la moyenne. L'incertitude sur les coefficients cinétiques globaux provient à la fois de l'approximation utilisée pour le calcul ( $n_{total}$  constant) et de la mauvaise connaissance de la quantité exacte de

gaz enfermé dans l'enceinte ( $n_{\text{total}}^0$  connu à 5% près). Afin d'améliorer la comparaison de l'efficacité du recombiner pour les essais sans et avec aérosol, ces derniers sont en général précédés d'une expérience sans aérosol qui sert alors de référence. Cela permet d'éliminer un éventuel artefact, qui serait lié à la position des différents éléments dans l'enceinte H2-PAR ou à la nature du lot de plaques catalytiques utilisées, pour lesquelles nous avons peu de précisions.

**Tableau VIII** : coefficients cinétiques globaux  $K_g$  obtenus dans l'installation H2-PAR pour les essais sans aérosol.

Nom de l'essai	Coefficient cinétique global $K_g$ [ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Particularités de l'essai*
E2bis	$0,67 \pm 0,07$	standard
E2-4	$1,28 \pm 0,13$	standard
E2-6	$1,10 \pm 0,11$	standard
E4A	$0,7 \pm 0,07$	standard
E13	$0,77 \pm 0,08$	standard
E19	$0,86 \pm 0,09$	623 mbar d'air, 63 mbar d'hydrogène et 314 mbar de vapeur d'eau correspondant à la saturation à $T_0 = 70^\circ\text{C}$
Moyenne	0,90	Ecart type : $0,24 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$

\* l'atmosphère "standard" comprend 382 mbar d'air,  $38 \pm 2$  mbar d'hydrogène et 580 mbar de vapeur d'eau correspondant à la saturation à  $T_0 = 85^\circ\text{C}$ , le tout confiné dans un volume utile de  $6,84 \pm 0,34 \text{ m}^3$ .

### V.1.3 Comparaison avec les données du fabricant

Le fabricant SIEMENS propose une loi empirique de consommation de l'hydrogène par ses appareils FR90/1-150 (Eckart, 1999) :

$$-\frac{dm_{\text{H}_2}}{dt} = \eta(K_1P + K_2)v \tanh((100v) - 0,5)$$

où :

- $v = \text{MIN}(v_{\text{H}_2}; 2v_{\text{O}_2}; 0,08)$ ,
- $\eta = 0$  si  $v < 0,005$  ; sinon  $\eta = 1$  si  $\frac{v_{\text{H}_2}}{v_{\text{O}_2}} \leq 1$  ou  $\eta = 0,6$  si  $\frac{v_{\text{H}_2}}{v_{\text{O}_2}} > 1$ .

Pour le recombineur FR90/1-150 utilisé sur H2-PAR, SIEMENS propose  $K_1 = 0,48 \text{ g.s}^{-1}\text{bar}^{-1}$  et  $K_2 = 0,58 \text{ g.s}^{-1}$ .

Dans le cas des conditions expérimentales H2-PAR ( $\frac{v_{\text{H}_2}}{v_{\text{O}_2}} \leq 1$  et atmosphère isobare à 1 atm),

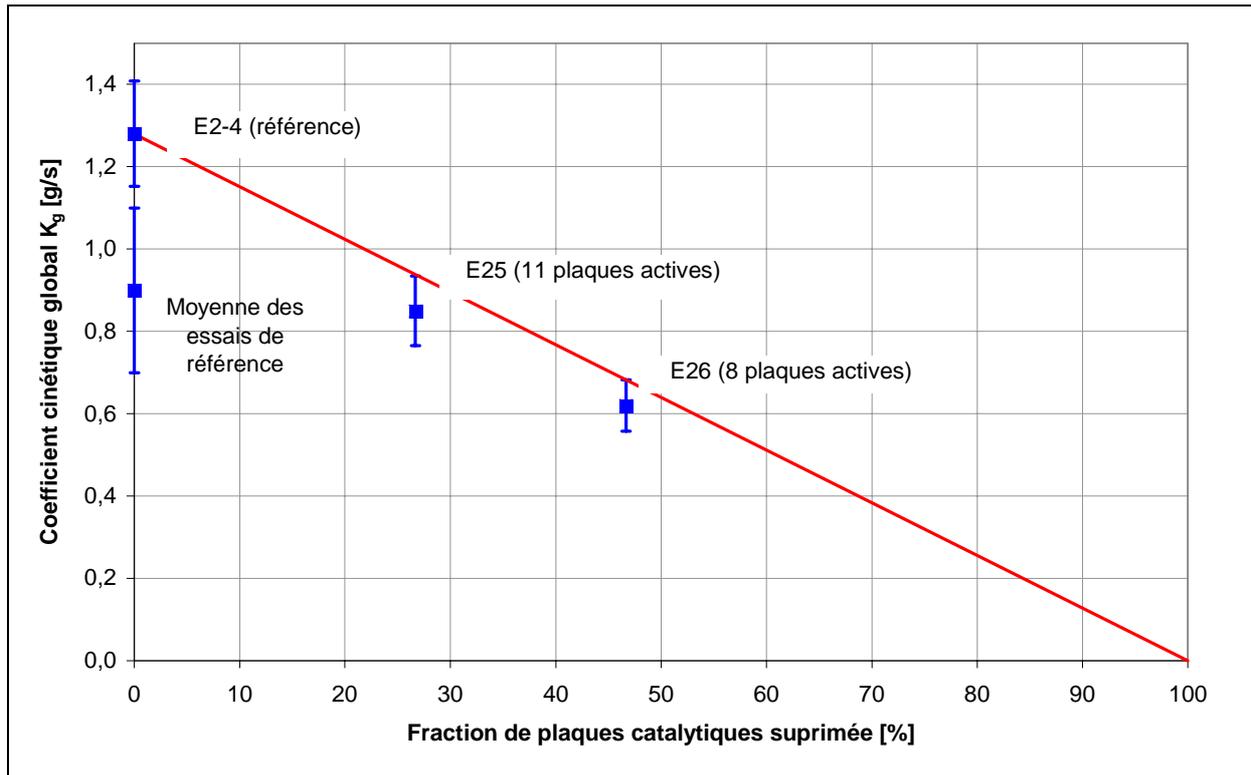
cette relation s'écrit simplement :

- si  $v_{\text{H}_2} < 0,005$  alors  $-\frac{dm_{\text{H}_2}}{dt} = 0$ ,
- sinon  $-\frac{dm_{\text{H}_2}}{dt} = K_{\text{gSIEMENS}} \cdot v_{\text{H}_2} \tanh((100 v_{\text{H}_2}) - 0,5)$  avec  $K_{\text{gSIEMENS}} = 1,06 \text{ g.s}^{-1}$ .

Cette relation est représentée sur la Figure 20. Pour les fortes concentrations d'hydrogène, SIEMENS propose un coefficient cinétique global  $K_{\text{gSIEMENS}} = 1,06 \text{ g.s}^{-1}$ , un peu plus élevé que la moyenne expérimentale trouvée sur H2-PAR ( $K_{\text{g moyen}} = 0,90 \pm 0,24 \text{ g.s}^{-1}$ ). Remarquons que SIEMENS avait proposé en 1993 une loi donnant un coefficient  $K_{\text{g}'\text{SIEMENS}} = 0,714 \text{ g.s}^{-1}$  (Leteinturier, 1998), cette fois-ci un peu inférieur à la valeur déterminée lors des expériences H2-PAR.

Pour les faibles fractions molaires d'hydrogène, la cinétique trouvée sur H2-PAR est plus importante que ne le prévoit la loi SIEMENS ( $-\frac{dm_{\text{H}_2}}{dt} = 0$  pour  $v_{\text{H}_2} < 0,5\%$ ). La relation du fabricant tient probablement compte des performances du recombineur au démarrage à faible concentration d'hydrogène, tandis que, lors des expériences H2-PAR, ce phénomène est occulté. En effet, l'injection rapide de l'hydrogène ne permet pas de mesurer correctement dans H2-PAR la cinétique d'oxydation lors de cette phase. Les mesures cinétiques pour les faibles fractions molaires d'hydrogène sont donc réalisées en fin d'expérience. Les valeurs plus élevées trouvées expérimentalement pourraient être dues à l'inertie (absente au démarrage) du flux de convection naturelle qui alimente le réacteur catalytique en réactifs (lui-même résultant, pour une grande part, de l'inertie thermique du recombineur), ou à une marge de sécurité prise par le fabricant dans sa loi de consommation de l'hydrogène.





**Figure 22** : réponse de l'installation H2-PAR à une perte d'efficacité simulée du recombineur catalytique SIEMENS FR90/1-150.

Le Tableau X donne les rapports des coefficients cinétiques globaux fournis par SIEMENS à la surface d'entrée du recombineur considéré. Ce rapport est effectivement à peu près conservatif pour les trois premiers recombineurs, dont la hauteur de cheminée est égale à celle du recombineur H2-PAR (1 m). Pour les deux derniers recombineurs, la cheminée de convection est plus haute (1,4 m) que pour le modèle utilisé sur H2-PAR, ce qui permet un meilleur rendement de convection, et donc une meilleure alimentation du réacteur catalytique en réactifs. Cela peut expliquer un rapport (coefficient cinétique divisé par surface d'entrée), un peu supérieur à celui de la première série de recombineurs ; mais le rapport apparaît constant pour les deux types de recombineurs considérés.

**Tableau X** : caractéristiques et coefficients cinétiques globaux donnés par SIEMENS pour ses recombineurs (Eckardt, 1999).

Recombineur	Hauteur de cheminée [m]	Surface d'entrée $S^{in}$ [m <sup>2</sup> ]	Coefficient cinétique global $K_g^{SIEMENS}$ [g.s <sup>-1</sup> ]*	Surface de plaques [m <sup>2</sup> ]	Rapport $K_g^{SIEMENS}/S^{in}$ [g.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ]
FR90/1-150 (H2-PAR)	1	0,018	1,06	0,54	58,9
FR90/1/320	1	0,038	2,2	1,15	57,3
FR90/1-960	1	0,115	6,8	3,44	59,0
FR90/1-750T	1,4	0,21	15,1	6,03	71,9
FR90/1-1500	1,4	0,42	30,4	12,05	72,4

\* correspond à la somme  $K1+PK2$  pour  $P = 1$  bar. En réalité, le même raisonnement peut être appliqué au coefficient  $K1$  ou  $K2$  pris indépendamment.

### V.1.5 Régime de fonctionnement du réacteur catalytique

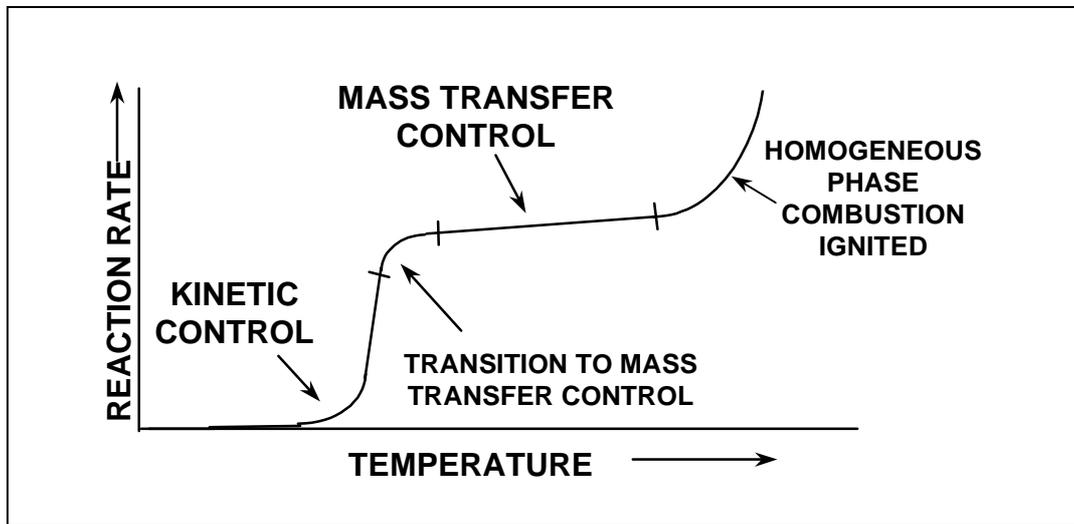
En catalyse hétérogène, le mécanisme réactionnel se divise en cinq étapes élémentaires :

- la diffusion des réactifs sur le catalyseur,
- l'adsorption des réactifs sur le catalyseur,
- la réaction des réactifs adsorbés,
- la désorption des produits formés, et
- la diffusion des produits vers le milieu gazeux.

Chacune de ces étapes peut être limitante vis à vis de la cinétique globale de la réaction. La Figure 23 représente, de manière qualitative, la variation du taux de réaction en fonction de la température du catalyseur, les autres paramètres (notamment les concentrations en réactifs) restant constants quelle que soit la réaction de catalyse hétérogène considérée.

A basse température, la vitesse de la réaction est contrôlée par la cinétique chimique et dépend donc fortement de la température du catalyseur (énergie d'activation élevée). Aux températures intermédiaires, la vitesse de la réaction est limitée par la vitesse de diffusion des réactifs ou des produits, et dépend donc peu de la température du catalyseur (faible énergie d'activation "apparente"). Enfin, à haute température, la réaction peut se produire en phase

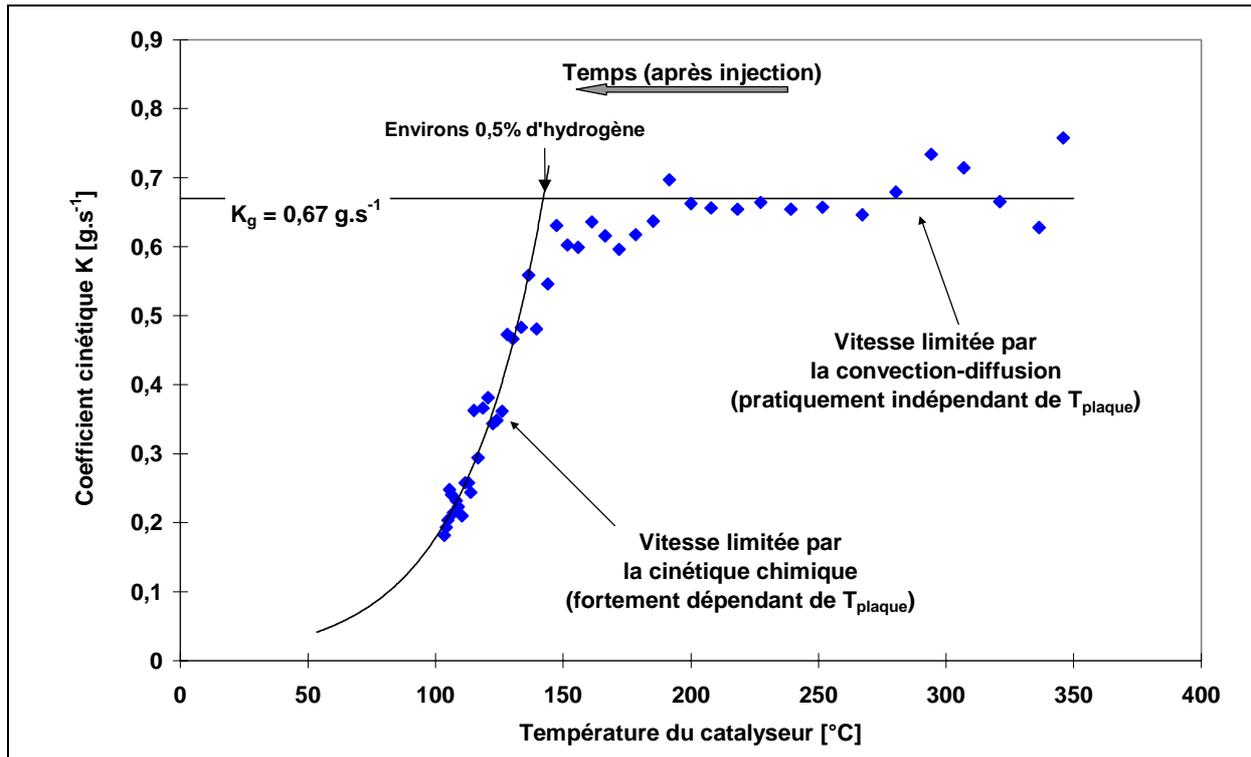
homogène, et véritablement s'emballer (combustion vive ou déflagration, voire détonation en fonction des teneurs initiales en hydrogène).



**Figure 23** : taux de réaction en fonction de la température du catalyseur, et mise en évidence des différents régimes cinétiques d'un réacteur catalytique, d'après Pfefferle (1987).

Ce même type de représentation n'est pas directement accessible pour le recombineur SIEMENS sur l'installation H2-PAR, puisque la température du catalyseur et la concentration d'hydrogène varient simultanément. Cependant, la réaction étant d'ordre un vis-à-vis de l'hydrogène, la représentation de la vitesse de réaction divisée par la fraction molaire d'hydrogène (c'est-à-dire le coefficient cinétique  $K$ ) en fonction de la température est équivalente. Une telle courbe est donnée sur la Figure 24 pour le réacteur catalytique SIEMENS lors de l'expérience de référence E2bis. Nous mettons ainsi en évidence deux régimes cinétiques : un régime de diffusion pour les fortes températures (qui correspondent aux fortes concentrations d'hydrogène), pour lequel le coefficient cinétique  $K$  est à peu près constant et égal au coefficient cinétique global  $K_g$  ( $0,67 \text{ g.s}^{-1}$  pour E2bis), et un régime de cinétique chimique pour les basses températures (qui correspondent aux faibles concentrations d'hydrogène).

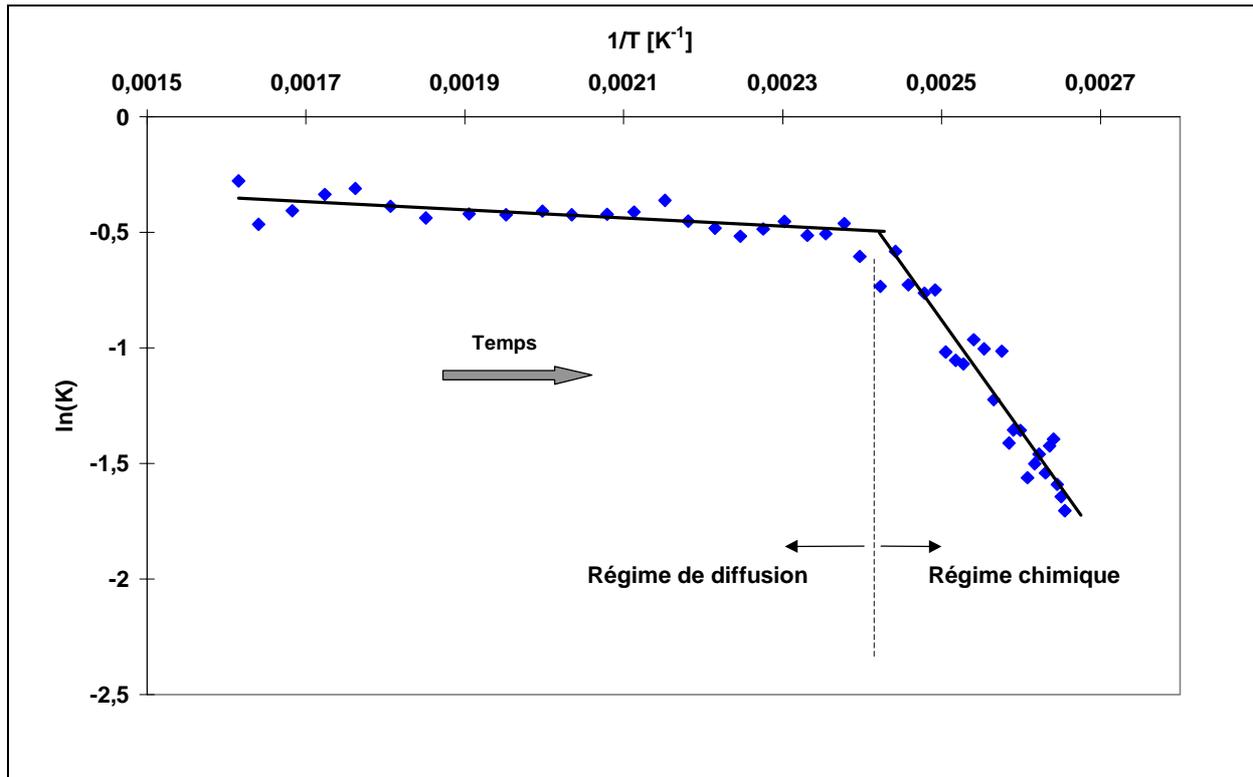
Remarquons que le troisième régime cinétique, (réaction en phase homogène d'après la Figure 23), a aussi été mis en évidence lors d'expériences qui ont conduit à l'inflammation généralisée du mélange (Rongier, 1998c) ; la température de passage à ce régime reste à préciser (vraisemblablement, à l'aide de méthodes optiques).



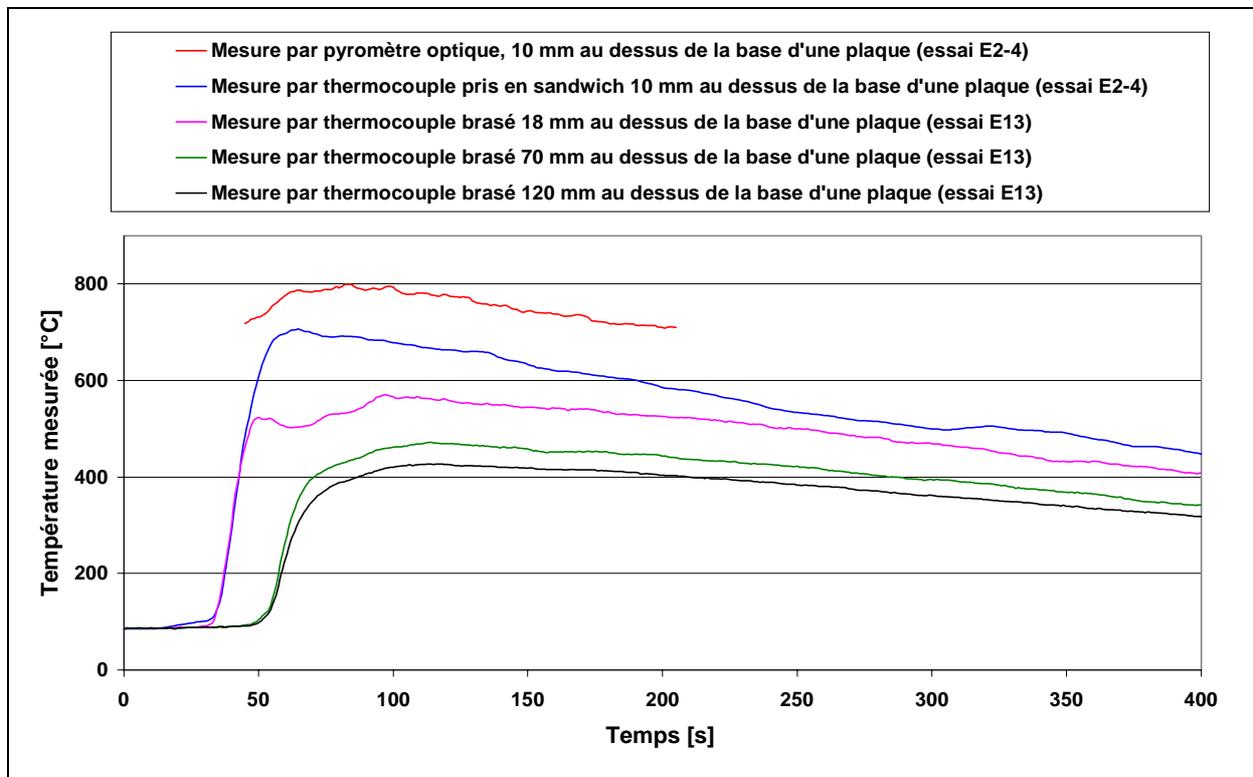
**Figure 24 :** coefficient cinétique K en fonction de la température mesurée du catalyseur du réacteur SIEMENS pour l'expérience E2bis.

Le tracé, sur la Figure 25, du diagramme d'Arrhenius (coefficient cinétique K en fonction de l'inverse de la température), permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction. En régime cinétique, nous obtenons une énergie d'activation de 40 kJ.mol<sup>-1</sup>, alors qu'en régime de diffusion, l'énergie d'activation apparente est pratiquement nulle (1,4 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Remarquons que ces valeurs sont probablement entachées d'une erreur due aux valeurs de température utilisées ici : elles proviennent d'un thermocouple "clippé" contre le catalyseur, à 20 mm sous le bord supérieur de la plaque catalytique. En effet, cette température n'est pas exactement celle du catalyseur : elle est sous-estimée par la méthode même utilisée (pertes thermiques importantes) et, de plus, la température du catalyseur n'est pas homogène du bas en haut de la plaque catalytique (forte température à la base des plaques, diminuant en partie supérieure où la concentration d'hydrogène est réduite). La Figure 26 illustre cette inhomogénéité des températures mesurées sur les plaques, qui dépendent donc du type de capteur utilisé et de l'emplacement où est effectuée la mesure. La mesure optique est la plus proche de la réalité ; cependant, le domaine de mesure du pyromètre est T > 720°C, ce qui limite son utilisation.



**Figure 25** : diagramme d'Arrhenius pour l'expérience de référence E2bis.

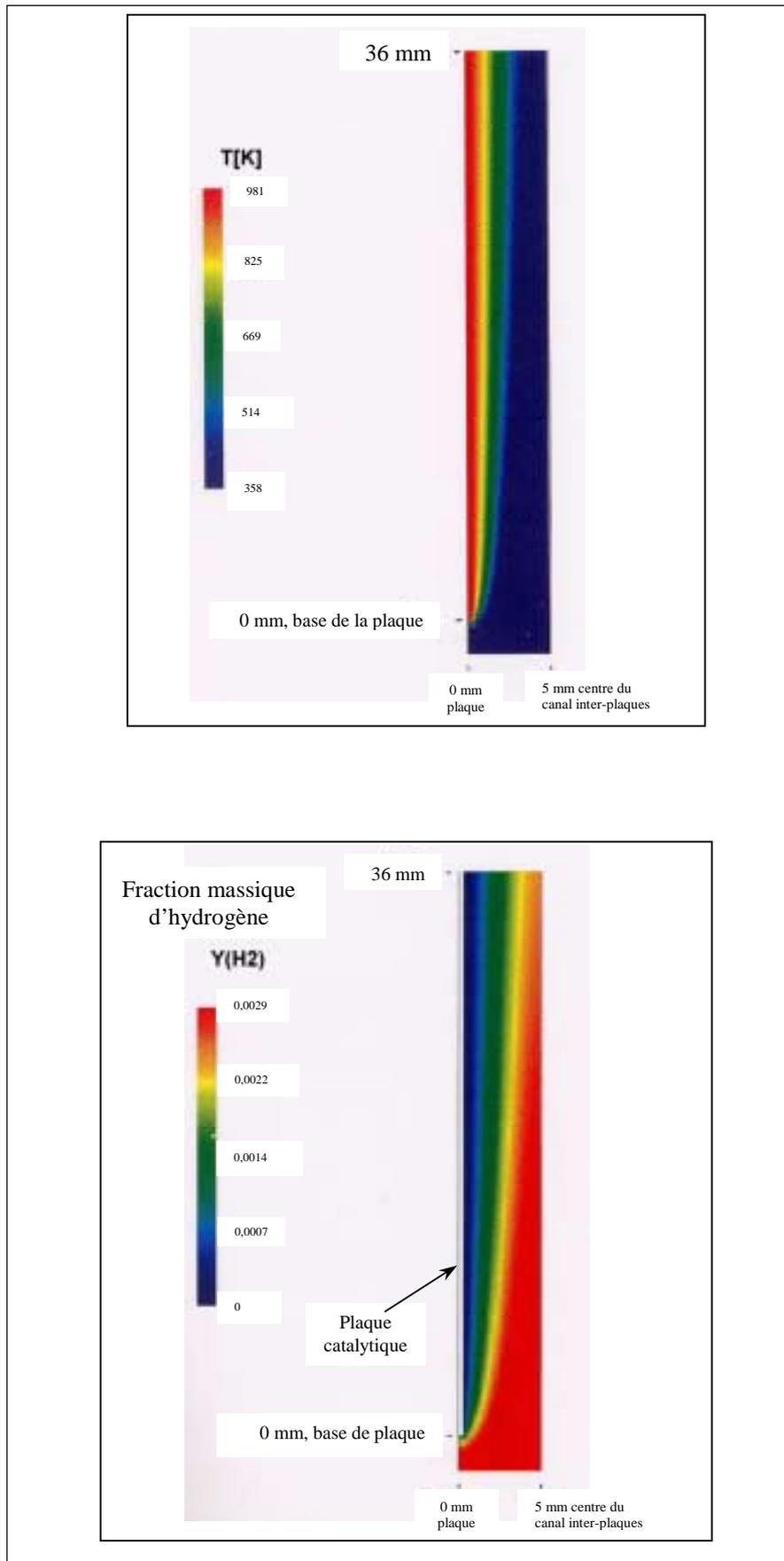


**Figure 26** : températures du catalyseur mesurées par différents moyens et à différents endroits lors des expériences de référence E2-4 et E13.

Les limitations de type diffusionnel sont dues à d'importants gradients de concentration en réactifs entre la surface de la phase active et le milieu ambiant (axe du canal inter-plaques). Ces gradients peuvent intervenir soit dans la couche limite entourant le grain de catalyseur (diffusion externe), soit dans les pores du grain de catalyseur (diffusion interne, ou intragranulaire). La très faible épaisseur ( $< 25 \mu\text{m}$ ) de la couche de catalyseur déposée sur les plaques laisse à penser que les limitations diffusionnelles internes sont négligeables devant les limitations dues aux gradients externes. Ricciardi et Armand (1998a) ont réalisé une modélisation multidimensionnelle du recombineur catalytique SIEMENS en tenant compte des seuls gradients de diffusion externe. La Figure 27 illustre, d'après leur calculs, les forts gradients de température et de concentration d'hydrogène régnant autour d'une plaque catalytique. Les nombreuses mesures effectuées sur H<sub>2</sub>-PAR ont ensuite permis de valider cette modélisation.

**Le fait que le réacteur catalytique fonctionne essentiellement en régime de diffusion externe a des conséquences importantes (et favorables) vis-à-vis de la perte d'efficacité due à un éventuel empoisonnement, puisque la quantité de masse catalytique n'est pas le facteur essentiel limitant la cinétique.**

Signalons qu'en régime de diffusion interne (intragranulaire) la conclusion est opposée (Butt, 1980). En effet, la phase active se trouvant en périphérie des grains catalytiques est la plus efficace car elle est en présence des concentrations en réactifs les plus élevées. Cependant, elle est aussi la première à s'empoisonner et, du fait des gradients de concentration, la phase active se trouvant plus à l'intérieure des pores ne peut pas prendre le relais de celle qui a été empoisonnée.

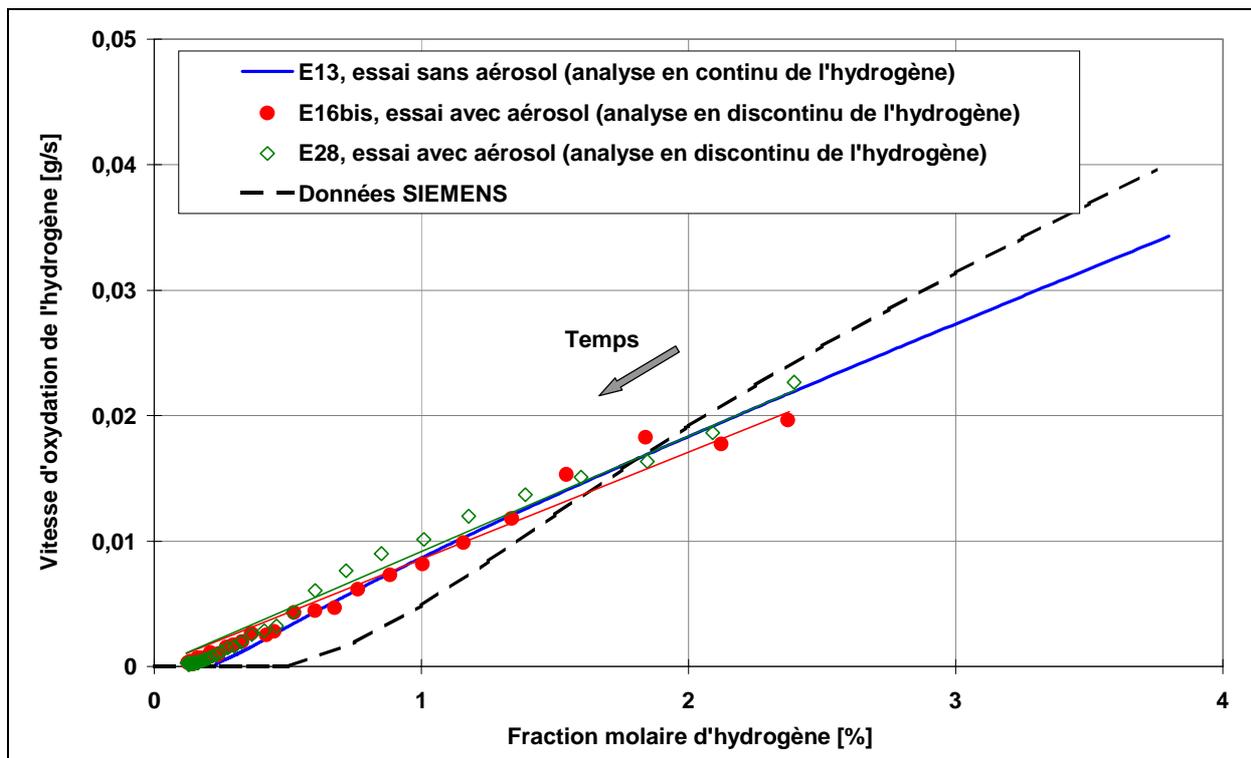


**Figure 27** : gradients de température et de concentration d'hydrogène (fraction massique) régnant autour d'une plaque catalytique, d'après les calculs de Ricciardi et Armand (1998a).

## V.2 Les essais en atmosphère représentative

### V.2.1 Efficacité du réacteur catalytique en atmosphère chargée d'aérosol

La Figure 28 représente les évolutions de la vitesse de consommation de l'hydrogène par le recombineur SIEMENS pour les expériences E16bis et E28 dans lesquelles l'atmosphère de l'enceinte contenait des aérosols. Elles sont comparées à celle de l'essai de référence E13.



**Figure 28 :** vitesse d'oxydation de l'hydrogène en fonction de la fraction molaire d'hydrogène présente en moyenne dans l'enceinte, pour les essais E16bis et E28 en atmosphère "aérosol", comparée à celle de l'essai de référence E13. Pour l'expérience E28, une charge cinq fois plus importante que la charge habituelle a été utilisée.

Le Tableau XI regroupe les coefficients cinétiques globaux  $K_g$  obtenus dans l'installation H2-PAR pour les essais en présence d'aérosol. Lors de ces expériences, la charge décrite dans le Tableau IV a été mise en suspension, sauf pour l'essai E28 où cette charge était cinq fois plus importante.

**Tableau XI** : coefficients cinétiques globaux  $K_g$  obtenus dans l'installation H2-PAR pour les essais en présence d'aérosol.

Nom de l'essai	Coefficient cinétique global $K_g$ [ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Particularités de l'essai <sup>(1)</sup>
Moyenne des essais de référence (sans aérosol)	$0,90 \pm 24$	
E3	$0,3 \pm 0,03$	Creuset en graphite, émission de CO
E4B	$0,65 \pm 0,07^{(2)}$	Creuset en graphite, émission de CO, mise en suspension des polluants alors que le catalyseur est chaud (scénario B)
E10	$0,86 \pm 0,09$	Creuset en graphite, émission de CO
E11	$1,03 \pm 0,10$	Creuset en graphite, émission de CO
E16	$0,86 \pm 0,09$	Creuset W-UO <sub>2</sub> -W, pas de caractérisation des polluants (problème technique), pas de CO
E16bis	$0,90 \pm 0,09$	Creuset W-graphite-W, pas de CO
E28	$1,06 \pm 0,11$	5 fois la charge classique, pas de CO

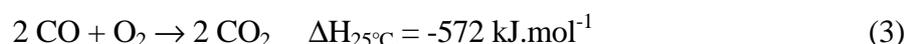
<sup>(1)</sup> L'atmosphère utilisée pour ces expériences comprend 382 mbar d'air + Ar (environ 50 mbar provenant d'un flux d'argon destiné à isoler la structure du four de l'air extérieur pendant la montée en température),  $38 \pm 2$  mbar d'hydrogène et 580 mbar de vapeur d'eau correspondant à la saturation à  $T_0 = 85^\circ\text{C}$ , le tout confiné dans un volume utile de  $6,84 \pm 0,34 \text{ m}^3$ . Le scénario utilisé suppose la mise en suspension des particules avec un catalyseur froid (scénario A), sauf pour E4B, dans lequel la mise en suspension s'est effectuée avec un catalyseur chaud (scénario B).

<sup>(2)</sup> l'essais E4B était précédé de l'essai de référence E4A, pour lequel  $K = 0,70 \pm 0,07 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Seule l'expérience E3, première expérience en présence d'aérosols, montre une baisse significative de la cinétique d'oxydation de l'hydrogène. Cette baisse de cinétique n'a pas été reproduite lors des autres essais similaires. L'adsorption de poison sur le catalyseur étant irréversible, treize des plaques provenant de E3 ont, ainsi, servi aux essais E3S puis E3S6 (injection de seulement 26 mbar d'hydrogène). Ces expériences n'ont pas confirmé la baisse de cinétique observée lors de E3 ( $K_{g \text{ E3S}} = 1,25 \pm 0,13 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $K_{g \text{ E3S6}} = 0,65 \pm 0,07 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ ). De plus, la composition de la surface d'une des plaques E3 a été analysée, et aucune trace des éléments présents dans la charge mise en suspension n'a été retrouvée, ce qui met définitivement hors de cause un éventuel empoisonnement catalytique (voir paragraphe suivant).

Finalement, lors de l'expérience E28 où une charge 5 fois plus importante que la charge habituelle a été utilisée, comme lors les autres expériences, **l'efficacité du recombineur catalytique n'est pas affectée par la présence de particules représentatives d'une atmosphère accidentelle.**

Notons, enfin, que lors des quatre premières expériences en atmosphère chargée de particules, le creuset en graphite du four à induction s'oxydait partiellement à haute température, en formant du monoxyde de carbone (Morfin, 1997a). Or, nous avons observé un échauffement des plaques catalytiques d'une douzaine de degrés résultant de l'oxydation exothermique du monoxyde de carbone sur le catalyseur du recombineur :



L'oxydation du monoxyde de carbone sur le catalyseur peut avoir pour conséquences, soit une diminution du dépôt de particules sur le catalyseur préchauffé par la réaction exothermique ci-dessus (phénomène de thermophorèse), soit une inhibition partielle du catalyseur vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène (les molécules de CO occupant alors certains sites d'adsorption de l'hydrogène). Afin d'éliminer tout artefact, dû à la présence de monoxyde de carbone, un four à induction sans carbone a été réalisé, et utilisé pour les expériences suivantes.

### **V.2.2 Analyse physico-chimique de la masse catalytique**

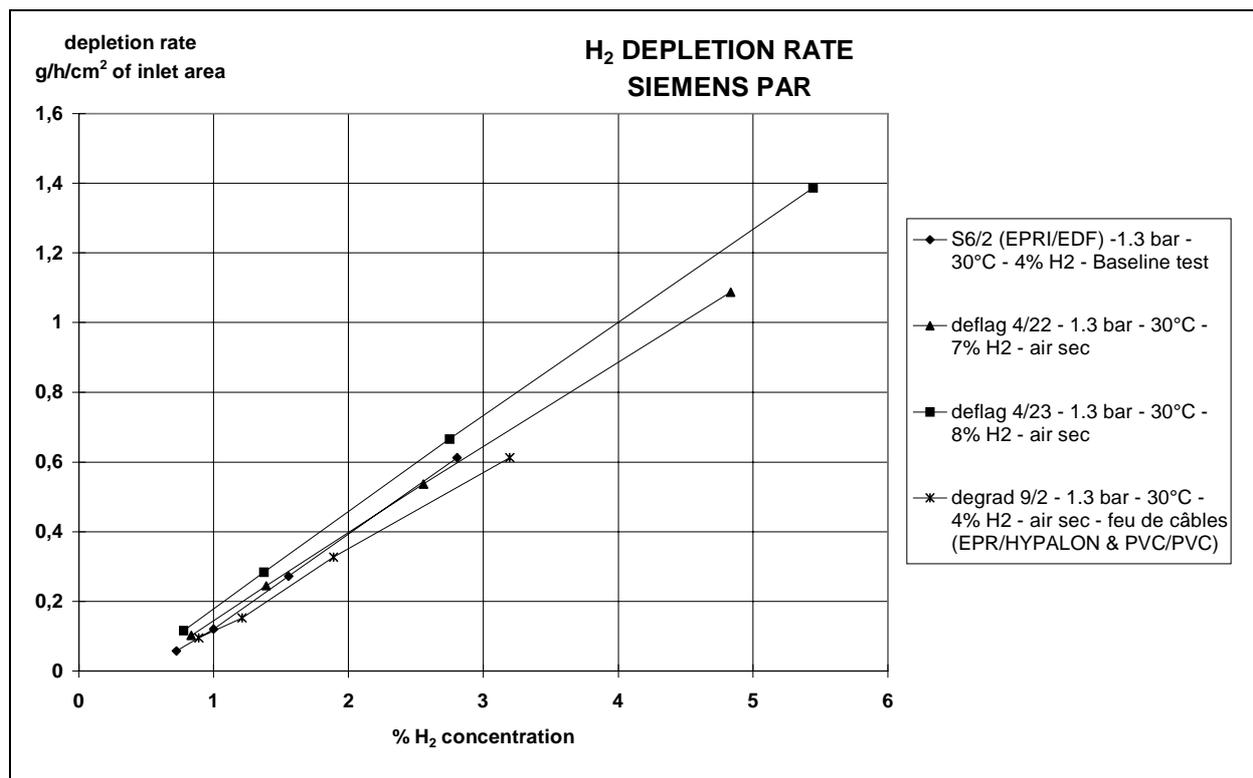
Suite à la perte d'efficacité du recombineur lors de l'expérience E3, deux échantillons catalytiques ont été prélevés sur l'une des plaques. La composition de leur surface a été déterminée par spectroscopie des photoélectrons (XPS<sup>6</sup>) et rétrodiffusion d'ions lents (ISS<sup>7</sup>), et comparée à celle d'échantillons catalytiques n'ayant pas été au contact de l'aérosol H2-PAR. Ces résultats ont été reportés dans une note confidentielle (Morfin, 1997b) : les analyses n'ont révélé aucun changement significatif de la surface catalytique. Cela permet de mettre ainsi définitivement hors de cause un éventuel empoisonnement dans la perte d'efficacité du recombineur, constatée lors de E3, mais jamais reproduite lors des expériences ultérieures.

---

<sup>6</sup> XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy* ou ESCA pour *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (voir, par exemple, Imelik et Védrine, 1988).

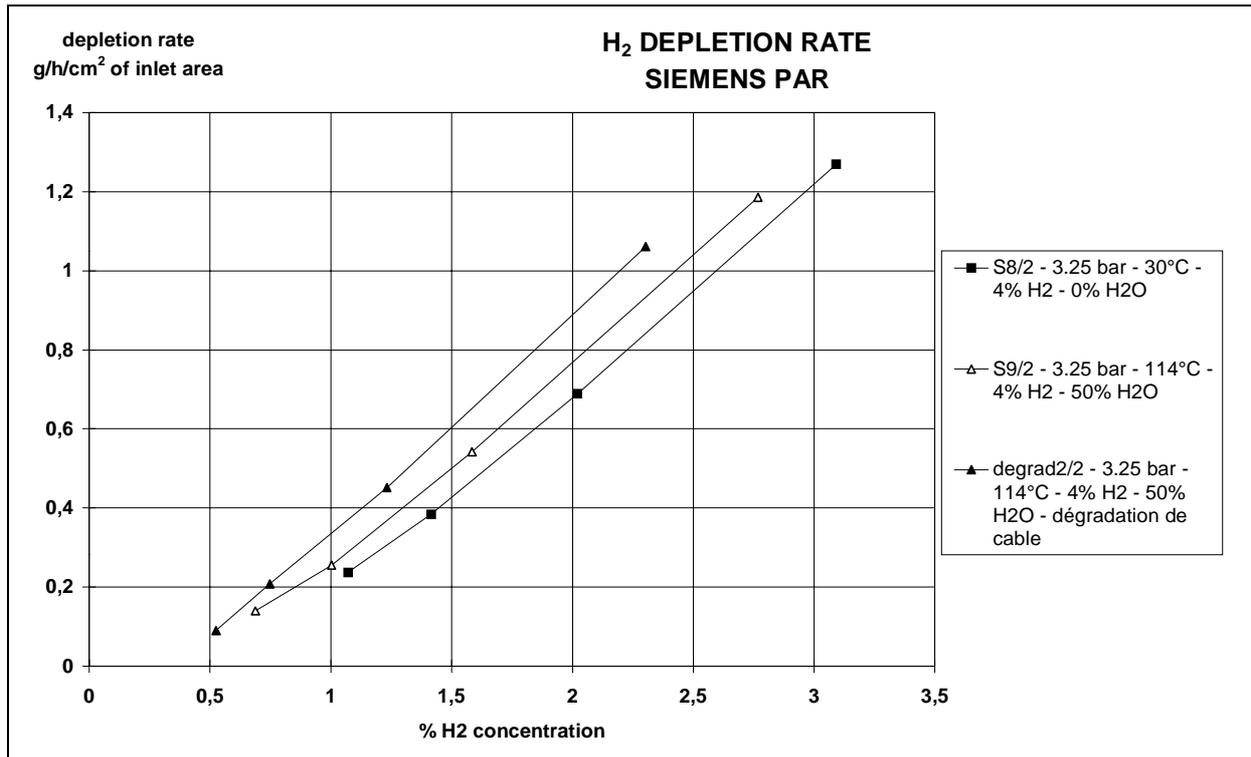
<sup>7</sup> ISS, *Ion Scattering Spectroscopy* ou LEIS pour *Low Energy Ion Spectroscopy* (voir, par exemple, Imelik et Védrine, 1988).

De même, des analyses de surface ont été réalisées sur des échantillons de catalyseur SIEMENS ayant participé aux essais “Feu de câbles” et “Dégradation thermique de câbles” qui se sont déroulés sur l’installation KALI-H2<sup>8</sup> (Brillard, 1998a et 1998b). Ces analyses ont montré une perte partielle de la surface catalytique (perte de l’ordre de 65 % pour l’échantillon “Feu de câbles” et de 55 % pour l’échantillon “Dégradation thermique”). Cette perte de surface catalytique est due, d’une part, à la formation de composés soufrés à la surface du catalyseur (soufre provenant sans doute de la vulcanisation des gaines des câbles électriques utilisés dans ces expériences), et d’autre part, à une restructuration de la surface entraînant un enrobage de la phase active par certains composés contenus dans le support (Morfin, 1999). Cependant, comme le montrent les Figures 29 et 30, les expériences réalisées sur l’installation KALI-H2 n’ont pas révélé de perte significative d’efficacité du recombinaireur : on observe une perte d’efficacité de 10% pour l’expérience “Feu de câbles” et, curieusement, un gain de 15% pour l’expérience “Dégradation thermique”.



**Figure 29** : comparaison des cinétiques d’oxydation de l’hydrogène pour l’expérience KALI-H2 “Feu de câbles” et pour les essais de références, d’après Guieu (1998).

<sup>8</sup> L’installation KALI-H2 est aussi utilisée par EDF pour étudier les recombinaireurs catalytiques ; elle se distingue essentiellement de H2-PAR du fait de l’utilisation d’une enceinte rigide et ne possède pas de source permettant de simuler la mise en suspension de particules provenant d’un cœur en fusion.



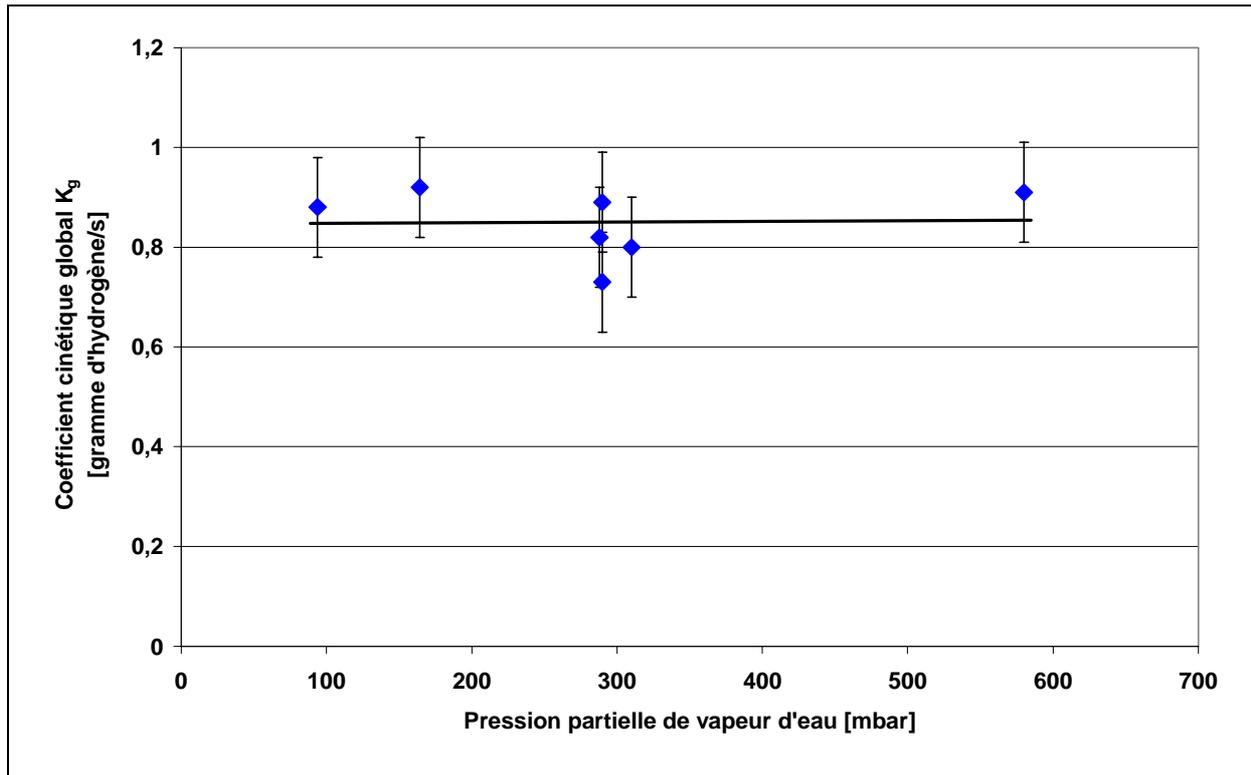
**Figure 30** : comparaison des cinétiques d'oxydation de l'hydrogène pour l'expérience KALI-H2 "Dégradation thermique" et pour les essais de références, d'après Guieu (1998).

Ce résultat montre qu'une perte partielle de la surface catalytique a un impact négligeable sur l'efficacité du recombineur, celle-ci étant principalement limitée par la diffusion des réactifs vers les plaques catalytiques plutôt que par la disponibilité de la phase active.

### V.3 Autres types d'empoisonnement possibles

#### V.3.1 Effet de la vapeur d'eau

La vapeur d'eau est connue pour inhiber la réaction d'oxydation de l'hydrogène à basse température, aussi bien sur des catalyseurs au platine supporté sur alumine (Boudart, 1978) ou non supporté (Acres, 1966), que sur des catalyseurs au palladium supporté (Jones, 1990). Quelques expériences (E5 à E9) ont été effectuées sur H2-PAR pour quantifier l'impact de la pression partielle de vapeur d'eau sur l'efficacité du réacteur catalytique SIEMENS. Ces résultats sont donnés sur la Figures 31 : ils montrent une invariance de l'efficacité du recombineur, quelle que soit la pression partielle de vapeur d'eau.



**Figure 31** : efficacité du recombineur SIEMENS en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

Ce résultat peut s'expliquer par les températures élevées atteintes par le catalyseur (nous avons mesuré jusqu'à 900°C). En effet, à ces températures, l'eau se désorbe facilement de la surface métallique, alors que les expériences rapportant d'une inhibition de l'activité catalytique par la vapeur d'eau se déroulaient, quant à elles, à plus basse température.

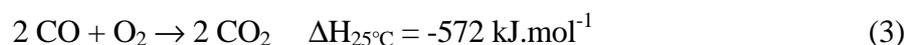
Signalons, que l'impact de l'aspersion<sup>9</sup> sur le fonctionnement des recombineurs catalytiques a été étudié, entre autres, par EDF dans le dispositif expérimental KALI-H2. L'aspersion directe des éléments catalytiques provoque un retard au démarrage (Braillard, 1997b) et une tendance à la réduction des performances du recombineur (Braillard, 1997b ; Dewitt, 1997). Un film liquide se forme probablement à la surface des éléments catalytiques, et ralentit la diffusion des réactifs gazeux vers le catalyseur. En réalité, les éléments catalytiques sont protégés par le carénage de la cheminée qui comporte à son sommet une plaque horizontale empêchant toute retombée verticale (notamment pour le recombineur SIEMENS). Dans cette configuration, l'aspersion n'a alors pas d'effet sur les performances du réacteur catalytique (Braillard, 1997b ; Dewitt, 1997).

<sup>9</sup> Pulvérisation de petites gouttelettes d'eau froide (éventuellement additionnée de bore et de soude) au sommet de l'enceinte de confinement qui permet d'abaisser la pression par condensation de la vapeur d'eau, et de rabattre une partie importante des particules d'aérosol.

### V.3.2 Effet du monoxyde de carbone

En cas de percement de la cuve du réacteur nucléaire, une interaction entre le cœur fondu et le béton du radier (interaction corium – béton) conduirait à une production de monoxyde de carbone, simultanément à celle d'hydrogène. Lors de l'utilisation du creuset en graphite dans le four à induction (expériences E3, E4B, E10 et E11), du monoxyde et du dioxyde de carbone ont été relâchés dans l'atmosphère expérimentale, par oxydation du carbone du creuset (Morfin, 1997a). Cela a permis d'étudier indirectement l'effet du monoxyde de carbone sur l'efficacité du réacteur catalytique SIEMENS. Ce gaz est cité par Chakraborty (1992) comme poison à hautes concentrations des recombineurs catalytiques développés par GRS<sup>10</sup>. Cependant, nous n'avons pas trouvé d'autre exemple citant le CO comme poison des catalyseurs en milieu oxydant. En milieu réducteur, en revanche, le CO est rapporté (Farkas, 1986) comme poison lors de la synthèse catalytique de l'ammoniaque sur du fer ou lors des réactions d'hydrogénation sur le nickel (formation de nickel-carbonyle).

Rappelons qu'en présence d'oxygène, le CO s'oxyde sur le catalyseur selon le bilan :



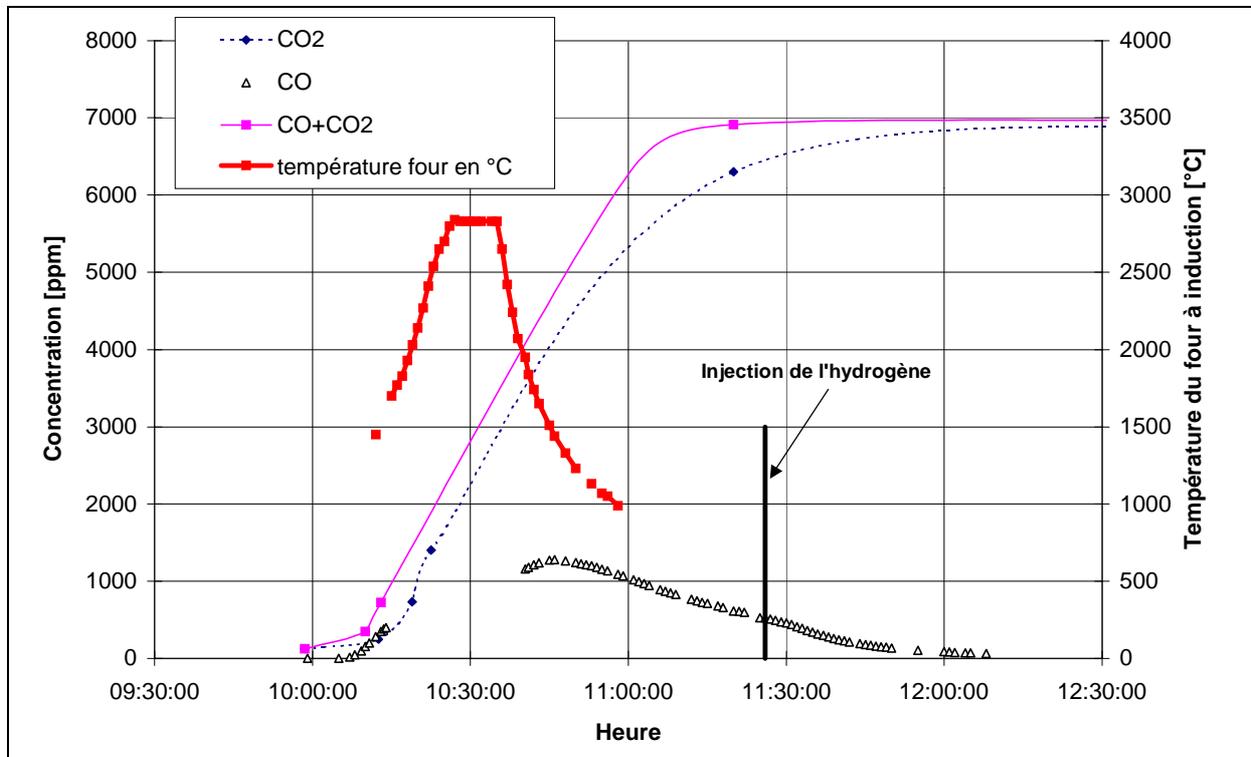
Cette réaction d'oxydation catalytique est l'une des plus étudiée (Boudart, 1982) : elle est essentiellement réalisée sur des catalyseurs à base de métaux de transition ou de métaux du groupe VIII (Ni, Pd, Pt), et est facilement réalisable en atmosphère oxydante (Darras, 1977). C'est l'une des trois réactions attendues dans les pots d'échappement catalytiques, qui utilisent essentiellement comme catalyseur du Pt ou Pt-Rh. Dans cette application, elle entre notamment en compétition avec la réaction d'oxydation des hydrocarbures imbrûlés, le CO n'étant pas alors cité comme poison des catalyseurs (Darras, 1977 ; Shelef, 1978). Darras (1977) rapporte que l'hydrogène est présent dans les gaz d'échappement (0,20%, probablement pour des mélanges très pauvres), mais son oxydation par le catalyseur n'est pas étudiée en tant que telle, puisque ce gaz n'est pas considéré comme un polluant à éliminer. La troisième réaction catalytiques de "postcombustion" des gaz d'échappement est, en fait, une réduction en azote de l'oxyde d'azote NO. Notons que le milieu réactionnel possède,

---

<sup>10</sup> GRS (*Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit*) est l'autorité de sûreté nucléaire allemande, l'équivalent de l'IPSN.

contrairement à celui des recombineurs, un caractère réducteur très affirmé, pouvant aller jusqu'à la réduction du soufre en hydrogène sulfuré (Watts, 1999).

Dans l'expérience H2-PAR nous avons observé cette réaction sur les plaques catalytiques SIEMENS lors des essais E10 et E11 (Morfin, 1997a). La réaction exothermique a été mise en évidence par une augmentation de température (une douzaine de degrés) du catalyseur, mais aussi par des mesures des concentrations gazeuses en CO et CO<sub>2</sub> (cf. Figure 32). Lors de l'essai E3, seule une augmentation de température des plaques catalytiques, entre la mise en fonctionnement du four à induction et l'injection d'hydrogène, laisse supposer l'établissement d'une telle réaction à la surface des plaques catalytiques.



**Figure 32** : concentrations en CO et CO<sub>2</sub> émis par oxydation du creuset en graphite dans le four à induction lors de l'expérience E10.

Nous pouvons définir un coefficient cinétique global,  $K_g$  CO, de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone par le recombineur de manière analogue à celle utilisée pour l'hydrogène (Morfin, 1997a). Pour l'expérience E10, nous avons trouvé  $K_g$  CO = 0,101 mole.s<sup>-1</sup>, valeur qui est à comparer à  $K_g$  moyen = 0,45 mol.s<sup>-1</sup> trouvé pour l'hydrogène. L'ordre de grandeur est conservé ; cependant, la cinétique un peu plus lente d'oxydation du CO peut s'expliquer par une concentration en réactifs beaucoup plus faible

(environ 30 fois) et donc une température du catalyseur moindre : cela entraîne une convection naturelle plus faible et une alimentation du réacteur catalytique en réactifs inférieure.

Aucun empoisonnement n'a, bien sûr, été mis en évidence lors des essais E10 et E11 ( $K_{g\ E10} = 0,86 \pm 0,09 \text{ g.s}^{-1}$  et  $K_{g\ E11} = 1,03 \pm 0,10 \text{ g.s}^{-1}$ , à comparer avec  $K_{g\ \text{moyen}} = 0,9 \pm 0,24 \text{ g.s}^{-1}$ ). Le CO apparaît, tout au plus, comme un inhibiteur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène, dans le sens qu'il entre en compétition avec celui-ci pour s'adsorber sur les sites catalytiques : le CO s'oxyde alors catalytiquement, laissant par la suite, ou simultanément, la place à une recombinaison de l'hydrogène. Finalement, nous avons là **un avantage supplémentaire des recombineurs catalytiques, qui éliminent les deux combustibles potentiels en situation accidentelle, le monoxyde de carbone et l'hydrogène, avec suffisamment de sites catalytiques disponibles pour assurer cette élimination.**

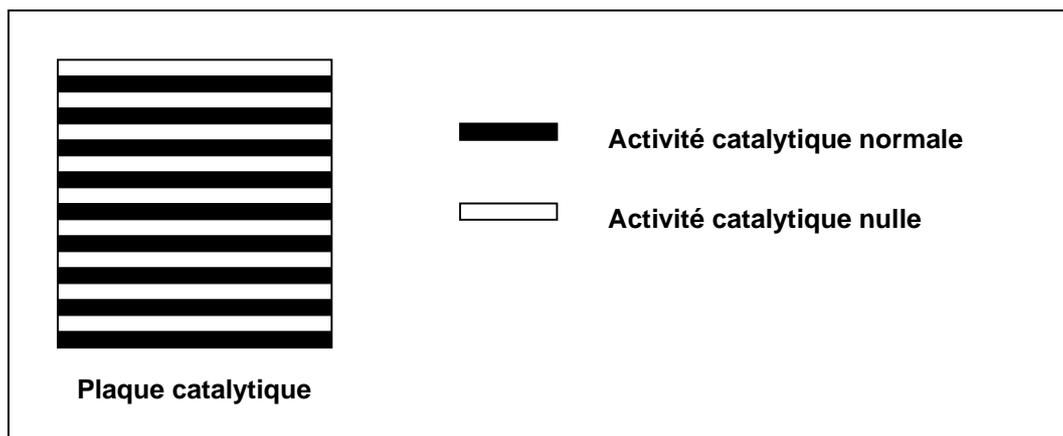
Par ailleurs, les essais KALI-H2 concernant l'effet du CO sur les recombineurs SIEMENS et NIS n'ont pas mis en évidence de perte d'efficacité, malgré l'utilisation de concentrations plus élevées que dans H2-PAR et donc plus proches des concentrations représentatives en cas de percement de la cuve du réacteur (Studer, 1998).

## VI Discussion et tentative d'explication de la conservation de l'efficacité du réacteur catalytique

### VI.1 Réponse du réacteur catalytique à un empoisonnement

Lors de leur modélisation diffusionnelle du recombineur SIEMENS, Ricciardi et Sabroux (1999) ont simulé un empoisonnement du catalyseur :

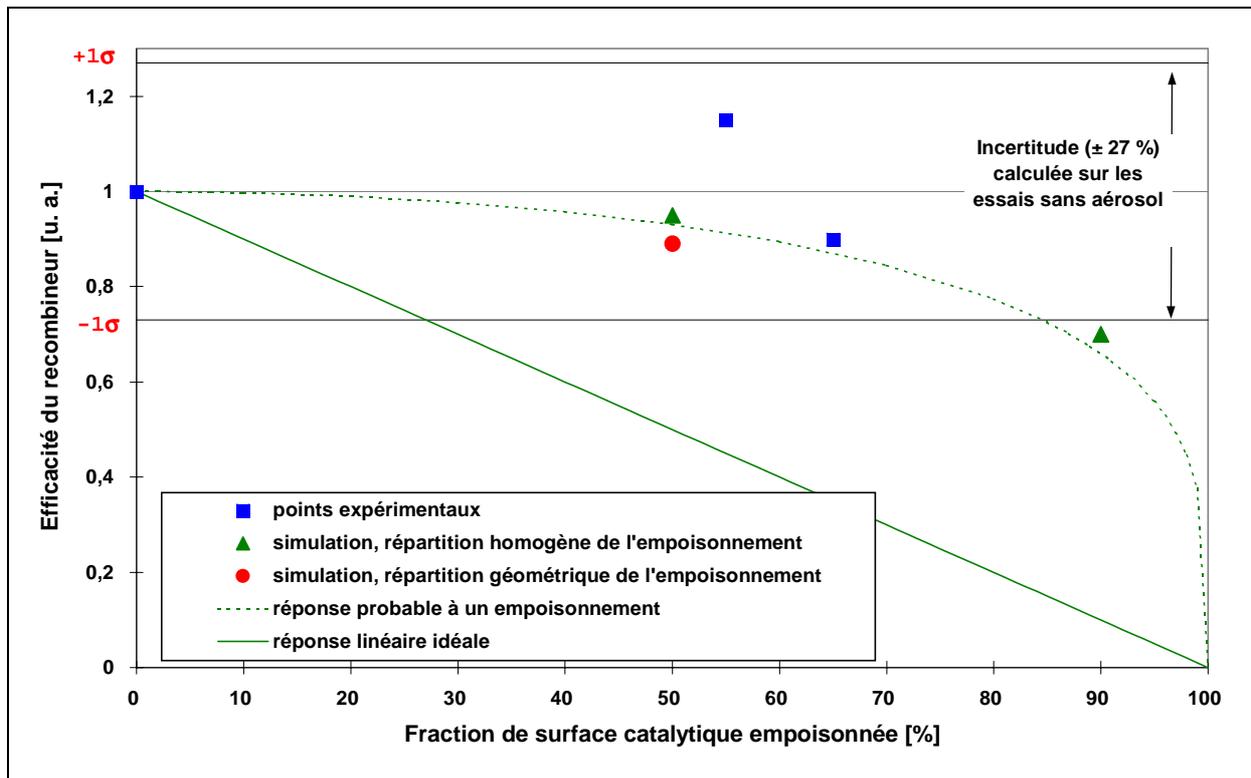
- soit de manière homogène, en faisant varier le facteur pré-exponentiel inclus dans l'activité catalytique surfacique ;
- soit de manière géométrique, mais régulière, en attribuant à certaines bandes horizontales de la plaque catalytique une activité nulle, comme représenté sur la Figure 33.



**Figure 33** : simulation d'empoisonnement géométrique des plaques d'un recombineur SIEMENS effectuée par Ricciardi et Sabroux (1999).

L'ensemble des points calculés par ces auteurs, ainsi que les points expérimentaux provenant des expériences KALI-H2 "Feu de câbles" et "Dégradation thermique de câbles" décrites ci-dessus (*cf.* paragraphe IV.2.2), sont reportés sur la Figure 34. Compte tenu de l'incertitude liée à la mesure de l'efficacité du recombineur SIEMENS en atmosphère exempte d'aérosol, un empoisonnement du catalyseur n'a d'effet mesurable qu'en cas de disparition d'environ 90% de la phase active (*cf.* courbe en pointillé sur la Figure 34). En fait, d'après les mesures de température (Figure 25) et les calculs de Ricciardi et Sabroux (1999), la grande majorité de l'activité catalytique est concentrée dans la partie basse des plaques catalytiques : les forts gradients de concentration en hydrogène limitent l'activité du catalyseur situé sur les parties

supérieures des plaques, qui en revanche, peut prendre le relais en cas d’empoisonnement de la partie inférieure. En fait, comme l’ont montré Ricciardi et Sabroux (1999) dans leurs calculs, le recombineur semble plus sensible aux modifications thermohydrauliques extérieures qu’à un empoisonnement de sa masse catalytique qui, par ailleurs, apparaît très improbable pour les raisons qui seront exposées dans le paragraphe suivant.



**Figure 34** : effet expérimental et calculé d’un empoisonnement sur l’efficacité du recombineur SIEMENS. Les simulations proviennent de calculs effectués par Ricciardi et Sabroux (1999).

## VI.2 Tentative d’explication du non empoisonnement du catalyseur

Expérimentalement, il apparaît que l’efficacité du réacteur catalytique SIEMENS n’est pas affectée par la composition chimique de l’atmosphère simulant un accident grave sur H2-PAR. Par ailleurs, les analyses effectuées sur la masse catalytique (cf. paragraphe V.2.2) montrent que la surface catalytique n’est pas modifiée après les essais.

On distingue, en général, trois modes de désactivation ou empoisonnement des catalyseurs métalliques (Hegedus, 1980 ; Barbier, 1984) :

- une désactivation d'ordre structurel (par exemple, le frittage) ;
- une désactivation d'ordre mécanique, c'est-à-dire une couverture physique de la surface catalytique (par exemple le *coking*, dans le cas de réactions d'hydrocarbures telles que le craquage et le réformage) ;
- une désactivation d'ordre chimique par adsorption de molécules de poisons, la toxicité dépendant alors du nombre d'atomes de métal bloqués géométriquement mais aussi d'une éventuelle interaction électronique avec les atomes métalliques du voisinage (ce qui peut perturber leur propriétés d'adsorption, et donc modifier les propriétés catalytiques de la surface).

Le frittage du catalyseur entrerait dans le cadre du fonctionnement normal des recombineurs, en l'absence de tout poison. Cependant, les faibles temps de fonctionnement des recombineurs (quelques heures) et les températures maximales atteintes (environ 900°C, mais pendant seulement quelques minutes) permettent d'écarter tout risque de frittage trop important des métaux comme le platine ou le palladium.

Un encrassement mécanique du catalyseur par dépôt de particules peut aussi être écarté étant donné :

- les tailles respectives des particules en suspension ( $\varnothing = 1$  à  $3 \mu\text{m}$ ) et des pores des supports catalytiques ( $\varnothing \leq 50 \text{ nm}$ ). Ce mécanisme ne devrait pas entraîner le blocage de la diffusion des réactifs (hydrogène et oxygène) vers la phase catalytique active, ou du produit de la réaction (vapeur d'eau) vers le milieu ambiant ;
- le phénomène de thermophorèse<sup>11</sup>, qui prédomine sur la diffusion brownienne à partir d'un très faible écart de température positif ( $> 1^\circ\text{C}$ ) entre une plaque verticale et le milieu ambiant, et qui s'oppose ainsi en grande partie au dépôt de particules sur les plaques chaudes (Hadida, 1996).

Finalement, seule une désactivation du catalyseur par adsorption de molécules de poison est susceptible de se produire pour un recombineur dans les conditions H2-PAR, ce qui

---

<sup>11</sup> La thermophorèse est la déviation de trajectoire d'une particule dans un gradient de température, la particule subissant une force qui est créée par la différence d'énergie cinétique des molécules gazeuses situées dans le gradient de température. La particule est alors déplacée de la zone chaude vers la zone froide.

suppose le passage sous forme chimique gazeuse de la molécule de poison potentiel, de telle façon qu'il puisse s'établir une liaison d'adsorption avec le métal précieux.

**Tableau XII** : température du fusion de quelques composés, d'après la base de donnée COACH, avec compléments.

Elément ou composé	Température de fusion [°C]	Elément ou composé	Température de fusion [°C]
Ag	961,93	Fe <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	solide jusqu'à 1000
Ag <sub>2</sub> O	décomposition à 230	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	solide jusqu'à 2340
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	solide jusqu'à 227	I <sub>2</sub>	113,5
AgBr	430	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1910±10
AgI	558	InN	solide jusqu'à 1200
Ag <sub>3</sub> Sb	solide jusqu'à 560	La(OH) <sub>3</sub>	solide jusqu'à 530
Ag <sub>2</sub> Se	880	LaCrO <sub>3</sub>	solide jusqu'à 1640
Ag <sub>2</sub> Te	955	MoO <sub>3</sub>	795
BaO	1918	NH <sub>4</sub> Br	solide jusqu'à 540
BaCrO <sub>4</sub>	solide jusqu'à 740	NiO	2230
BaCO <sub>3</sub>	1740	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	solide jusqu'à 1260
BaBr <sub>2</sub>	847	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	solide jusqu'à 850
BaUO <sub>4</sub>	solide jusqu'à 827	NiSb	1158
BaZrO <sub>3</sub>	solide jusqu'à 1720	NiSeO <sub>3</sub>	solide jusqu'à 530
CdBr <sub>2</sub>	567	Pd	1552
CdO	>1500	PdO	870
CdTe	1041	RbBr	693
CdSe	>1350	RbI	647
CdSeO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	100-170	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	solide jusqu'à 850
CdCO <sub>3</sub>	décomposition à environ 500	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	380-930
CdSeO <sub>3</sub>	670	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	656
CeO <sub>2</sub>	2600	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	626
CeCrO <sub>3</sub>	solide jusqu'à 1000	SeSn	540
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2279	SiO <sub>2</sub>	> 1600
Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	953	Sn	232
CsBr	636	SnO	décomposition à 1080
CsI	626	SnO <sub>2</sub>	1630
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	décomposition à 610	SrCO <sub>3</sub>	1497
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	946	SrMoO <sub>4</sub>	solide jusqu'à 740
Cs <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Te <sub>4</sub>	solide jusqu'à 740	UO <sub>3</sub>	décomposition à 652
Cs <sub>2</sub> Te	solide jusqu'à 2230	UO <sub>2</sub>	2878±20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	solide jusqu'à 1230
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1594±5	ZrO <sub>2</sub>	2715

La forme gazeuse peut provenir des vapeurs, directement produites lors de la simulation de fusion du cœur (essentiellement l'iode), ou formées par vaporisation de particules d'aérosol, soit préalablement déposées sur les plaques catalytiques froides, soit impactées sur le bord d'attaque des plaques chaudes, soit encore présentes dans le gaz traversant le recombineur. La quantité de ces vapeurs dépend donc essentiellement des pressions partielles des composés présents dans l'atmosphère H<sub>2</sub>-PAR sous forme de particules, dont les formes chimiques sont rapportées dans le Tableau VI (cf. paragraphe III.2). Le Tableau XII rappelle la température de fusion de quelques composés pertinents et permet d'apprécier la volatilité des particules en suspension. On s'aperçoit que la grande majorité des composés détectés sur H<sub>2</sub>-PAR sont relativement réfractaires (notamment les nombreux oxydes), à l'exception notable de I<sub>2</sub> et peut être de Sn, et sont donc peu susceptibles de former des vapeurs qui pourraient s'adsorber sur le catalyseur.

Pour avoir la qualité de poison, une molécule doit pouvoir s'adsorber à la surface du métal catalytique, et donc présenter une configuration électronique permettant d'établir une liaison d'adsorption forte par saturation des valences libres de la surface métallique. Maxted (1951), puis Barbier (1984), classent ainsi les principaux poisons des catalyseurs métalliques en trois catégories, qui répondent à la définition ci-dessus :

- 1) les molécules contenant un atome possédant un ou plusieurs doublets d'électrons libres,
- 2) les composés métalliques ou les ions métalliques,
- 3) les molécules contenant des liaisons multiples.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, une perte d'efficacité du recombineur, causée par un empoisonnement suppose une perte significative de surface métallique, c'est-à-dire l'adsorption d'une quantité de poisons suffisante comparée au nombre de sites catalytiques présents dans le recombineur. Nous avons dénombré les atomes de la charge H<sub>2</sub>-PAR entrant dans l'une des trois catégories de poisons potentiels cités ci-dessus, et nous allons les comparer au nombre approximatif de sites catalytiques présents dans un recombineur.

- 1) Il n'y a pas, dans l'atmosphère H<sub>2</sub>-PAR, de molécules contenant des liaisons multiples à l'exception du monoxyde de carbone, qui n'apparaît pas comme un poison pour la

réaction d'oxydation de l'hydrogène, du moins dans les conditions oxydantes et la température de l'expérience (voir plus haut).

- 2) Les molécules contenant un atome possédant un ou plusieurs doublets d'électrons libres sont essentiellement les composés chimiques des éléments des colonnes 15 et 16 (groupes VB et VIB) de la classification périodique (Barbier, 1984). Sur H2-PAR, ce sont les composés contenant Se, Sb et Te, auxquels nous avons rajouté l'iode et le brome de la colonne 17. Remarquons que certains composés de ces éléments, présents dans l'enceinte (Tableau VI), sont des oxydes saturés ( $\text{SeO}_3$ ) qui n'ont pas de doublets d'électrons libres, et ne sont donc pas des poisons potentiels des catalyseur métalliques (Maxted, 1951 ; Barbier, 1984).
- 3) Les métaux contenus dans la charge H2-PAR et pouvant former des composés potentiellement poison du catalyseur sont nombreux (*cf.* Tableau IV). Cependant, nous devons retirer de cette liste ceux qui se trouvent avant la septième colonne du tableau périodique, et qui sont indiqués comme non toxique par Maxted (1951) et Barbier (1984). Nous avons aussi exclu le fer, le rhodium, le nickel, l'argent et le palladium, car ils sont cités par Boreskov (1982) comme des catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène. Il en serait de même pour l'or, qui cependant n'est pas présent dans la charge.

Le Tableau XIII fait l'inventaire (en masse et en nombre d'atome) de l'ensemble des éléments poisons potentiels, choisis selon les considérations exposées ci-dessus. Nous trouvons un total d'environ  $4,4 \times 10^{-3}$  mole de poisons potentiels présente dans la charge H2-PAR. Ces éléments font partie de ceux qui offrent le meilleur rendement de mise en suspension, tel que rapporté dans le Tableau V. Une majoration de ce rendement peut être fixée à 15% de l'ensemble de ces éléments, ce qui représente  $6,6 \times 10^{-4}$  mole d'atomes potentiellement poison du catalyseur, et présentes dans l'atmosphère de l'enceinte expérimentale. Lors d'une expérience H2-PAR, l'ensemble de l'atmosphère de l'enceinte passe plusieurs fois (3 à 4) à travers le recombineur, ce qui permet de supposer que ces  $6,6 \times 10^{-4}$  mole sont effectivement en contact au moins une fois avec le réacteur catalytique.

**Tableau XIII** : inventaire en masse et en nombre des éléments poisons potentiels du catalyseur, et présents dans la charge H2-PAR.

Elément	Composé	Masse théorique de composé dans la charge ( $5 \times 10^{-7}$ de l'inventaire cœur) [mg]	Nombre d'atomes de l'élément présent dans la charge [mol]
U	UO <sub>2</sub>	39800	$1,47 \times 10^{-1}$
Fe	Fe	10300	$1,84 \times 10^{-1}$
Cr	Cr	3100	$5,96 \times 10^{-2}$
Ni	Ni	2050	$3,49 \times 10^{-2}$
Zr	Zr	9100	$9,98 \times 10^{-2}$
Sn	Sn	100	$8,42 \times 10^{-4}$
Ag	Ag	950	$8,81 \times 10^{-3}$
In	In	180	$1,57 \times 10^{-3}$
Cd	Cd	60	$5,34 \times 10^{-4}$
I	CsI	20	$1,58 \times 10^{-4}$
Cs	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	81	$4,97 \times 10^{-4}$
Sr	SrCO <sub>3</sub>	39,5	$2,68 \times 10^{-4}$
Te	Te	20	$1,57 \times 10^{-4}$
Ru	Ru	59,5	$5,89 \times 10^{-4}$
Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	218,5	$5,03 \times 10^{-4}$
Sb	Sb	20	$1,64 \times 10^{-4}$
Se	Se	20	$2,53 \times 10^{-4}$
Ba	Ba	34,5	$2,51 \times 10^{-4}$
Rb	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	$1,73 \times 10^{-4}$
Y	Y	20	$2,25 \times 10^{-4}$
Mo	Mo	76,5	$7,97 \times 10^{-4}$
Rh	Rh	20	$1,94 \times 10^{-4}$
Pd	Pd	25	$2,35 \times 10^{-4}$
La	La	29,5	$2,12 \times 10^{-4}$
Br	KBr	20	$1,55 \times 10^{-4}$
TOTAL		66364	$5,43 \times 10^{-1}$
<b>Total poisons potentiels</b>		<b>499,5</b>	<b><math>4,42 \times 10^{-3}</math></b>

Seules les lignes en blanc correspondent aux poisons potentiels, d'après les critères énoncés dans le texte.

Ce nombre peut être comparé aux  $2,5 \times 10^{-4}$  mole de platine présente approximativement en surface du catalyseur pour le recombineur testé<sup>12</sup>. Le rapport de ces deux quantités (environ 2,5) apparaît bien faible pour permettre un empoisonnement important du catalyseur, et donc une perte d'efficacité appréciable du recombineur. En effet, d'une part, les formes chimiques des molécules obtenues à partir de ces éléments sont peu volatiles, et donc peu favorables à une adsorption forte et, d'autre part, de nombreuses surfaces, différentes de la phase active du catalyseur, sont susceptibles d'adsorber ces éventuels poisons dans l'enceinte H2-PAR.

On doit cependant noter que la toxicité<sup>13</sup> d'un poison peut être bien supérieure à l'unité (Barbier, 1984). D'autre part, le rapport poison potentiel / sites catalytiques réalisé dans H2-PAR n'est pas représentatif du cas réacteur. En effet, le rapport de l'inventaire cœur est de  $5 \times 10^{-7}$ , et celui des masses mise en suspension<sup>14</sup> est de  $1,3 \times 10^{-5}$ , tandis que le rapport des quantités de catalyseur est de  $1,2 \times 10^{-3}$ , en prenant comme référence le réacteur allemand de Neckarwestheim GKN 2 (Eckardt, 1999), dans lequel des recombineurs SIEMENS sont installés. De même, le rapport surface de plaque / volume de l'enceinte est de  $0,084 \text{ m}^{-1}$  pour H2-PAR et de  $0,0051 \text{ m}^{-1}$  pour la centrale. Cela est dû principalement au sur-dimensionnement du recombineur par rapport à l'échelle ( $10^{-4}$  en volume) de l'installation H2-PAR. En ce sens, l'expérience E28 utilisant cinq fois la charge habituelle est intéressante, en ce qu'elle se rapproche d'une atmosphère représentative. Cependant, comme nous l'avons vu au paragraphe IV.2, à cause d'une pollution de l'enceinte par les matériaux de structure du four, les résultats de cet essai restent discutables.

En conclusion, la capacité d'empoisonnement de la masse catalytique par la charge mise en suspension dans l'enceinte H2-PAR apparaît faible, tant à cause de la quantité de poisons potentiels disponibles que des formes chimiques (oxydes réfractaires et/ou saturés) des particules mises en suspension.

---

<sup>12</sup> La masse de catalyseur déposée sur une seule des quinze plaques catalytiques est d'environ 330 mg. En supposant que le catalyseur contienne 10% de platine, et ait une dispersion de 10%, nous trouvons pour l'ensemble d'un recombineur FR90/1-150,  $2,54 \times 10^{-4}$  atome de platine en surface. La composition et la dispersion utilisées ici proviennent de la connaissance approximative que nous avons du catalyseur SIEMENS, grâce aux analyses effectuées à l'IRC (Morfin, 1997).

<sup>13</sup> La toxicité d'un poison est définie comme le rapport du nombre de sites catalytiques empoisonnés sur le nombre de molécules de poison adsorbées.

<sup>14</sup> Nous avons pris une concentration en particules de  $1000 \text{ mg/m}^3$  dans  $50\,000 \text{ m}^3$  pour le cas réacteur, et  $100 \text{ mg/m}^3$  de particules représentatives pour les  $6,4 \text{ m}^3$  de l'enceinte H2-PAR.

## **VII Conclusion**

Les réacteurs catalytiques passifs, proposés pour éliminer l'hydrogène présent dans une enceinte de REP en cas d'accident grave, travaillent essentiellement en régime de diffusion externe, la cinétique d'oxydation de l'hydrogène étant avant tout limitée par la convection des réactifs vers le catalyseur, et non par la masse catalytique disponible. Du fait de ce mode de fonctionnement, l'efficacité du réacteur catalytique est beaucoup plus sensible aux éventuelles perturbations thermohydrauliques qu'à la perte d'une partie de sa masse catalytique. Cela rend le concept de recombineur extrêmement robuste vis-à-vis d'un éventuel empoisonnement de la charge catalytique. De plus, cet empoisonnement apparaît peu probable, à cause des faibles quantités de poisons disponibles et des formes chimiques des particules mises en suspension.

Ainsi, sur l'installation H2-PAR, dont l'atmosphère se veut représentative d'un accident grave, nous n'avons jamais trouvé de perte d'efficacité d'un recombineur SIEMENS due à un empoisonnement de la masse catalytique. Les expériences réalisées sur H2-PAR avec les recombineurs d'autres sociétés, que ce soit AECL (Rongier, 1998a) ou NIS (Rongier, 1998b), n'ont pas non plus montré de perte d'efficacité du réacteur catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène en atmosphère représentative.

Cependant, quelques réserves doivent être apportées sur la représentativité quantitative de l'aérosol lors des tests de recombineurs catalytiques sur l'installation H2-PAR. Nous nous efforcerons donc, dans ce qui suit, de mieux quantifier la résistance à l'empoisonnement de la charge catalytique, notamment par l'iode et ses composés. L'iode reste en effet le seul élément de la charge dont le bilan n'a pu être contrôlé dans H2-PAR, alors qu'il représente l'un des plus probables poisons présents initialement sous forme gazeuse dans l'enceinte.

## **Chapitre II**

**Réactivité de catalyseurs génériques : préparation,**  
**caractérisation et étude vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène**



## **I Introduction**

Devant les difficultés rencontrées pour empoisonner les recombineurs d'hydrogène en atmosphère accidentelle représentative, il s'est avéré nécessaire d'effectuer des études analytiques d'empoisonnement avec des catalyseurs conçus comme modèles simples et dans des atmosphères plus concentrées en poisons potentiels. Ces études permettent de combler certaines lacunes de l'expérience H2-PAR ; en particulier la concentration en particules et celle d'iode y sont trop faibles. On cherche ainsi à mieux délimiter les éventuels domaines d'empoisonnement, notamment par l'iode, qui est le seul poison potentiel initialement présent sous forme gazeuse dans une atmosphère accidentelle.

Ces études ont été conduites avec des catalyseurs dits "génériques", préparés spécialement dans les laboratoires de l'IRC<sup>15</sup>. La démarche a permis de disposer de divers échantillons de compositions proches de celles proposées par les industriels, tout en évitant de privilégier les catalyseurs de l'un d'entre eux (dont les procédés de fabrication nous étaient d'ailleurs inconnus), et ainsi de s'affranchir de toutes les contraintes de confidentialité.

Un premier chapitre expose l'ensemble des caractéristiques des catalyseurs utilisés, ainsi que les résultats relatifs à l'oxydation de l'hydrogène par ces catalyseurs en l'absence de poison. Les tests d'activité catalytique ont été réalisés sur un banc spécialement conçu et qualifié au SERAC. Un second chapitre rassemble la totalité des résultats relatifs à l'empoisonnement de nos catalyseurs génériques par différentes formes physico-chimiques de l'iode, dans des conditions réactionnelles de plus en plus proches des conditions représentatives d'un accident grave.

---

<sup>15</sup> Institut de Recherche sur la Catalyse, UPR 5401 du CNRS, Villeurbanne (Rhône).

## **II Choix des catalyseurs génériques**

Les caractéristiques qui permettent de classer les catalyseurs de catalyse hétérogène sont, d'une part, la nature du support et, d'autre part, celle de la phase active. Celle-ci sera décrite par sa concentration, sa dispersion et sa forme chimique. Les recombineurs proposés par les industriels comportent tous des catalyseurs à base de platine (SIEMENS et AECL) ou de palladium (NIS, SIEMENS et ELECTROWATT). Les supports utilisés sont généralement de l'alumine (SIEMENS et GRS) ou une zéolite (AECL). Dans les études plus fondamentales sur l'oxydation catalytique de l'hydrogène, le platine et le palladium sont les deux métaux qui apparaissent le plus souvent (et presque exclusivement). Boreskov (1982) qui a comparé l'activité de divers métaux pour cette réaction, les place largement en tête (le platine apparaissant un peu plus actif que le palladium). Signalons que Weissman-Wenocur et Spicer (1983) ont étudié cette réaction sur un alliage original Pd-Au monocristallin.

Pour notre étude, nous avons fait varier la nature de la phase active. Nous avons retenu le palladium et le platine qui sont principalement utilisés dans les recombineurs industriels et une phase bimétallique Pd-Pt qui, à notre connaissance, ne figure pas dans les recombineurs industriels. Par contre, nous avons utilisé de l'alumine gamma comme support commun à tous les catalyseurs préparés. Enfin, nous avons décidé d'utiliser des catalyseurs faiblement chargés en phase active (1 à 2 %, tout au plus), afin d'éviter de trop fortes activités catalytiques qui peuvent conduire, comme nous l'avons vu précédemment, à l'inflammation du mélange gazeux dans certaines conditions.

En général, nous avons directement travaillé sur les poudres catalytiques. Cependant, pour réaliser des tests de réactivité en convection libre dans une atmosphère accidentelle, ces poudres ont été compactées autour d'une grille en acier inoxydable. Nous avons ainsi formé des solides que nous nommerons "coupons catalytiques", d'une géométrie voisine (à échelle réduite) de celle des éléments catalytiques utilisés dans les recombineurs industriels.

L'or, souvent cité comme catalyseur d'oxydation, mais relativement peu étudié, mérite peut-être un réexamen, surtout depuis la mise en évidence des propriétés catalytiques inattendues des agrégats nanométriques d'or (sur oxyde de titane) dans l'oxydation à basse température du monoxyde de carbone (Valden, 1998).

### **III Préparation de catalyseurs**

La préparation des catalyseurs a été réalisée à l'IRC par l'imprégnation d'une poudre d'alumine avec une solution de toluène contenant le précurseur métallique sous forme de bi-acétylacétonate de palladium ou de platine. Les catalyseurs bimétalliques sont obtenus à partir d'une seule solution contenant simultanément les deux précurseurs métalliques, comme cela a été effectué dans d'autres travaux (Trillat, 1997 ; Malhomme, 2000).

Tout d'abord, du bi-acétylacétonate (AcAc) de palladium<sup>16</sup>, ou de platine<sup>17</sup>, ou les deux, est dissous dans 80 ml de toluène<sup>18</sup> à 80°C pendant une heure. La quantité de Pd(AcAc)<sub>2</sub> ou Pt(AcAc)<sub>2</sub> mise en solution dépend de la teneur en métal désirée pour le catalyseur final. La méthode employée a permis de déposer sur le support plus de 80 % du métal initialement présent dans la solution. De l'alumine gamma<sup>19</sup> est alors ajoutée à la solution de toluène contenant le précurseur métallique. L'ensemble est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Le solide imprégné est ensuite filtré puis séché sous vide (10<sup>-3</sup> mbar) à 80°C pendant 24 heures.

Ce précurseur du catalyseur métallique doit subir un traitement thermique d'activation permettant d'éliminer les ligands organiques (Le Peltier, 1991 ; Trillat, 1998). Le type de traitement d'activation utilisé conditionne le comportement ultérieur du catalyseur (Rochefort, 1991 ; Méthivier, 1998). Tous les catalyseurs ainsi préparés ont subi un traitement d'activation identique. Il s'agit d'une calcination sous O<sub>2</sub> (100 ml/min) qui consiste en une montée en température de 0,5°C/min, suivie d'un palier de 2 heures à 350°C qui permet la décomposition des ligands organiques, puis d'une réduction sous H<sub>2</sub> (100 ml/min) constituée d'une montée en température de 1°C/min suivie d'un palier de 2 heures à 300°C. Après chaque étape, le retour à la température ambiante se fait sous argon.

---

<sup>16</sup> Pd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> d'ALFA – JOHNSON MATTEY, de pureté > 99,8 %.

<sup>17</sup> Pt(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> de STREM CHEMICALS, de pureté > 98 %.

<sup>18</sup> Toluène R.P. Normapur<sup>TM</sup> de PROLABO, de pureté 99,5 %.

<sup>19</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γ de RHÔNE-POULENC (référence SPH557A), de surface spécifique 307 m<sup>2</sup>/g, de volume poreux 0,47 ml/g et de granulométrie < 100 μm.

## **IV Caractérisation des catalyseurs**

### **IV.1 Composition chimique**

Six catalyseurs ont été préparés, dont la composition chimique déterminée par ICP-AES<sup>20</sup> est donnée dans le Tableau XIV.

**Tableau XIV** : composition chimique en masse des catalyseurs préparés.

<b>Pd [% en masse]</b>	<b>Pt [% en masse]</b>	<b>Dénomination</b>
1,06	-	Pd <sub>1,06%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,92	-	Pd <sub>0,92%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-	0,93	Pt <sub>0,93%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-	1,78	Pt <sub>1,78%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,41	1,38	(Pd <sub>65</sub> Pt <sub>35</sub> ) <sub>2,79%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,19	1,41	(Pd <sub>20</sub> Pt <sub>80</sub> ) <sub>1,6%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### **IV.2 Microscopie électronique**

Plusieurs clichés de microscopie électronique à transmission ont été réalisés pour chaque échantillon par le service de microscopie de l'IRC. L'instrument utilisé est un microscope haute résolution JEOL JEM 2010 équipé d'un système d'analyse EDX (*Link ISIS*). Pour les deux catalyseurs 100% palladium, le contraste entre les particules métalliques et le support en alumine s'est révélé très faible. Aussi, afin de pouvoir déterminer la taille d'un nombre suffisant de particules, des photographies d'une réplique<sup>21</sup> d'un échantillon du catalyseur Pd<sub>0,92%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été réalisées. Par contre, pour le catalyseur Pd<sub>1,06%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous nous sommes contentés des photographies directes d'un échantillon de catalyseur. Pour chaque échantillon catalytique, nous avons mesuré le diamètre d'environ 400 particules (sauf en ce qui concerne le catalyseur Pd<sub>1,06%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour lequel nous avons dû nous limiter à une quarantaine de particules). La Figure 35 représente les histogrammes des distributions du diamètre des particules de ces catalyseurs.

---

<sup>20</sup> *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy.*

<sup>21</sup> Cette technique permet de récupérer sur un film de carbone les seules particules métalliques, le support catalytique étant préalablement dissous dans un acide : les particules métalliques déposées sur le carbone peuvent alors être observées au microscope avec un meilleur contraste.

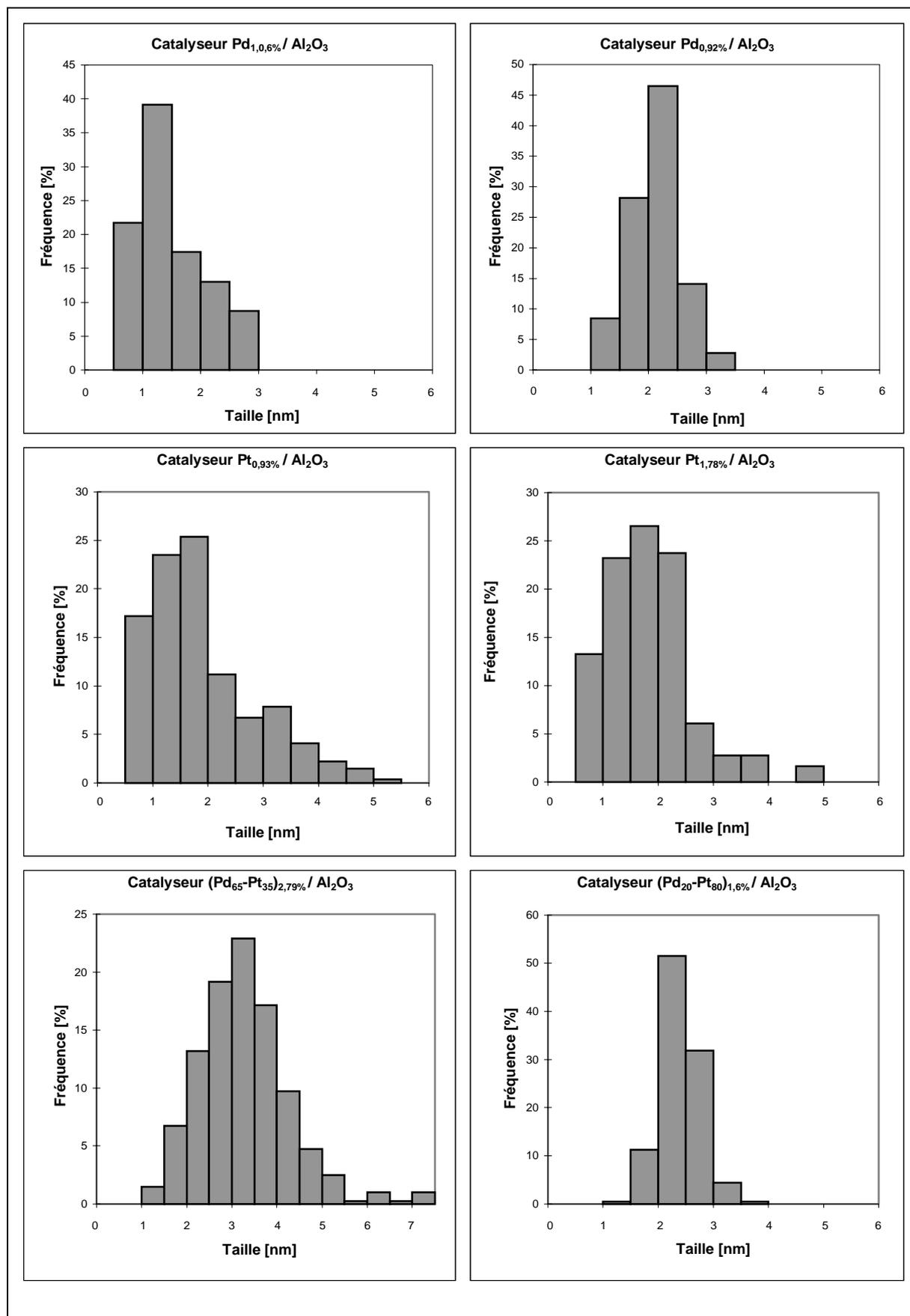


Figure 35 : distribution des diamètres de particules métalliques des catalyseurs préparés.

Ces distributions sont assez étroites, centrées entre 1,5 et 3 nm, sauf pour le catalyseur  $(\text{Pd}_{65}\text{Pt}_{35})_{2,79\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , le plus concentré en métal, et pour lequel la distribution est centrée entre 3 et 4 nm, avec quelques particules ayant un diamètre supérieur à 5 nm. A partir de ces distributions, on peut calculer plusieurs diamètres moyens de particules<sup>22</sup>. Mais, afin de comparer ces résultats à ceux de la chimisorption, qui mesure une surface accessible à l'hydrogène, il faut utiliser le diamètre moyen en surface (Bergeret, 1997 ; Adams, 1962) donné par :

$$d_m = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

où  $n_i$  est le nombre de particules de diamètre  $d_i$ .

En supposant les particules sphériques ou assimilables à des sphères, la dispersion,  $D$ , de la phase métallique, définie comme le rapport du nombre d'atomes métalliques de surface sur le nombre total d'atomes métalliques, est alors donnée par :

$$D = N_M^{\text{surf}} / N_M^{\text{tot}} = 6 \frac{M}{N_A \rho a d_m}$$

où :

- $N_M^{\text{tot}}$  est le nombre total d'atomes métalliques,
- $N_M^{\text{surf}}$  est le nombre d'atomes métalliques de surface,
- $M$  est la masse molaire du métal,
- $N_A$  est le nombre d'Avogadro,
- $\rho$  est la masse volumique du métal, et
- $a$  est l'aire occupée par un atome en surface de particule (Bergeret, 1997).

Ce calcul repose sur une hypothèse concernant la structure cristallographique de la surface et donc sur la forme géométrique de la particule ; les modèles simples souvent envisagés sont les cubo-octaèdres, les octaèdres tronqués, les icosaèdres, etc. Une hypothèse simplificatrice consiste à considérer, comme le font de nombreux auteurs, que pour les cristaux cubiques à face centrée tels le platine et le palladium, l'aire  $a$  occupée par un atome, peut se calculer en supposant une égale répartition en surface des particules des plans cristallins (111), (100) et (110). On trouve alors les valeurs  $a = 8,07 \text{ \AA}^2$  par atome de platine (Bergeret, 1997) et

---

<sup>22</sup> Par exemple, le diamètre moyen  $\sum n_i d_i / \sum n_i$ , ou encore le diamètre moyen volume-surface utilisé.

$a = 7,9 \text{ \AA}^2$  par atome de palladium (Aduriz, 1989). En ce qui concerne les catalyseurs bimétalliques, nous avons calculé leurs paramètres cristallins en tenant compte des proportions atomiques de chaque métal présent dans le solide.

Le diamètre moyen des particules métalliques ainsi que la dispersion et la surface métallique spécifique ( $S_{sp} = D.a.N_M^{tot}$ ) qui en découlent figurent dans le Tableau XV pour chaque catalyseur.

**Tableau XV :** diamètre moyen des particules métalliques, dispersion et surface métallique spécifique des catalyseurs, déterminés par microscopie électronique.

Catalyseur	Diamètre moyen des particules métalliques [nm]	Dispersion [%]	Surface métallique spécifique [m <sup>2</sup> /g de catalyseur] <sup>a</sup>
Pd <sub>1,06%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	57	2,7
Pd <sub>0,92%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	49	2,0
Pt <sub>0,93%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	40	0,9
Pt <sub>1,78%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	44	2,0
(Pd <sub>65</sub> Pt <sub>35</sub> ) <sub>2,79%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	37	2,8
(Pd <sub>20</sub> Pt <sub>80</sub> ) <sub>1,6%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	45	2,0

<sup>a</sup> ces valeurs sont à comparer à la surface spécifique développée par le support (307 m<sup>2</sup>/g), qui représente finalement dans tous les cas plus de 99% de la surface accessible aux réactifs.

Le microscope utilisé étant équipé d'une sonde EDX<sup>23</sup>, il permet de réaliser des analyses élémentaires de la zone traversée par le faisceau d'électron. Pour les deux catalyseurs bimétalliques, quelques analyses locales autour d'une seule particule ont révélé la présence des deux métaux dans la particule examinée. Quantitativement, les proportions relatives des deux métaux varient d'une particule à l'autre (jusqu'à un facteur 10). En revanche, lors d'analyses globales de zones contenant de nombreuses particules, les proportions relatives des deux métaux correspondent à celles déterminées par analyse chimique à mieux de 10% près. Ainsi que cela a été montré dans un autre travail (Malhomme, 2000), les particules préparées par cette méthode sont bien des alliages platine-palladium.

<sup>23</sup> *Energy Dispersive X-ray Emission Spectroscopy*. Des électrons du faisceau électronique incident peuvent arracher, par choc inélastique, des électrons du cœur des atomes de l'échantillon. En se désexcitant, ces atomes émettent des photons X, caractéristiques de l'élément.

### **IV.3 Adsorption d'hydrogène**

Les isothermes d'adsorption de l'hydrogène ont été tracés pour chacun des échantillons catalytiques, à 45°C et sur un intervalle de pression de 0 à 300 mbar. Ces mesures ont été réalisées à l'IRC sur un appareil classique de volumétrie. L'appareillage et la méthode utilisés sont décrits en détail par Deluc (1997) et De Laferrière (1998).

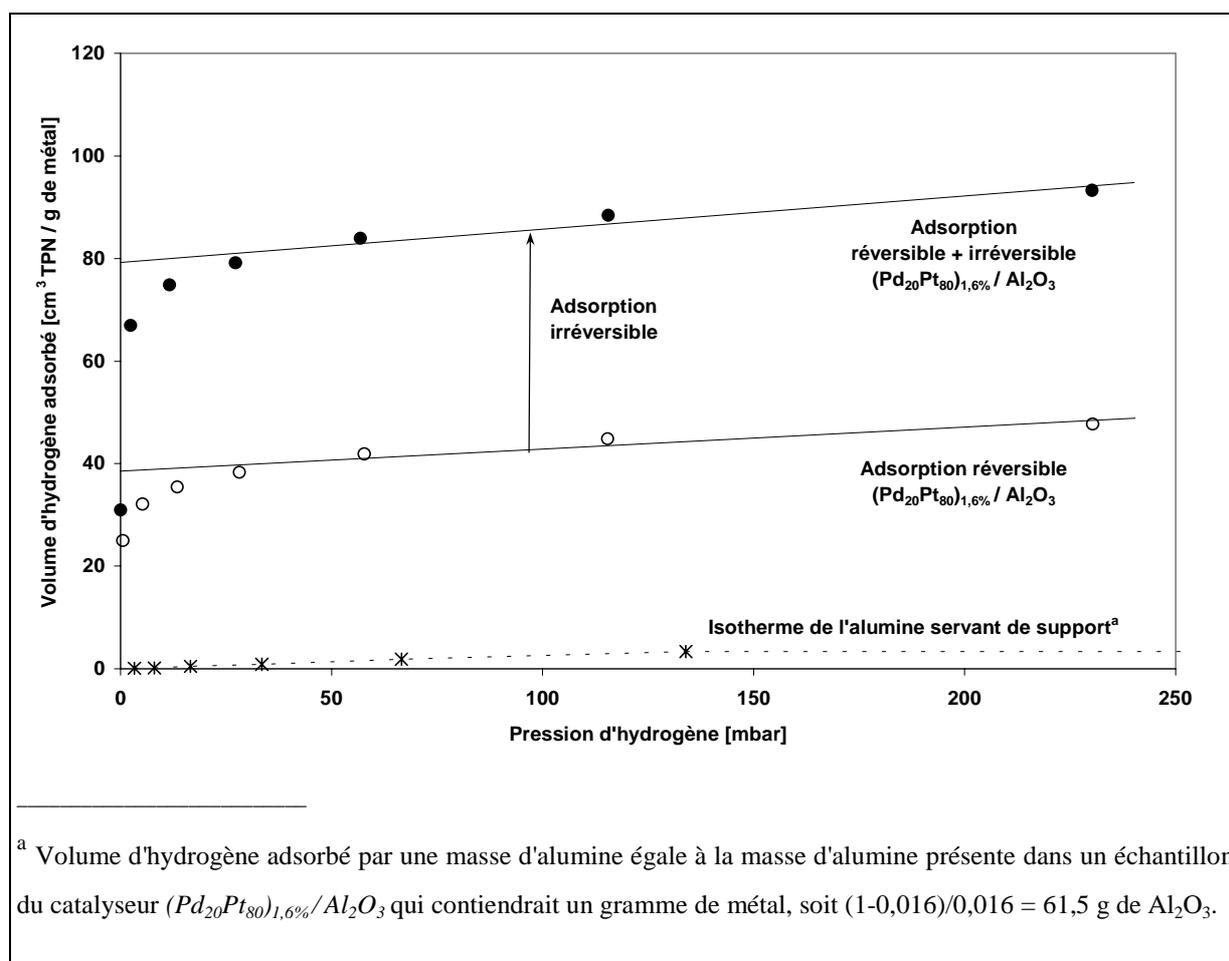
Avant les mesures d'adsorption, les échantillons catalytiques séchés sont réduits sous hydrogène pendant deux heures à 400°C, puis dégazés sous vide ( $< 10^{-2}$  Pa) pendant au moins 12 heures à 400°C. Ce prétraitement est réalisé sur un montage expérimental annexe au dispositif de mesure d'adsorption : sa fonction est de préparer une surface métallique propre. L'échantillon est alors transféré, sans remise à l'air, sur l'appareil de mesure d'adsorption. La quantité totale d'hydrogène adsorbée est obtenue par extrapolation à pression nulle de la partie linéaire de l'isotherme à haute pression. Cette méthode d'exploitation est arbitraire, mais permet une comparaison des différents échantillons, et se trouve donc pour cela largement utilisée par de nombreux auteurs (Aduriz, 1989 ; Palmer, 1980).

Les quantités d'hydrogène adsorbées, déduites de ces isothermes, sont la somme, d'une part, de l'hydrogène fortement adsorbé (chimisorbé) en surface de la phase métallique et, d'autre part, de l'hydrogène faiblement adsorbé (physisorbé) et/ou absorbé dans la phase métallique pour former une phase  $\beta$ -hydrure dans le cas du palladium (Rocheffort, 1991). Or, seule la quantité d'hydrogène chimisorbée est directement reliée à la surface de phase active accessible. Sur le platine, la notion d'adsorption faible ou réversible, opposée à celle d'hydrogène irréversible est en fait un abus de langage. En effet, les courbes de thermodésorption montrent toujours un départ continu de gaz entre 200 et 700 K, sans que la température de 300 K (température où on considère que la partie réversible a été éliminée) joue un rôle particulier. Mais il est vrai que, selon la nature du support, une physisorption sur celui-ci peut se produire à haute pression.

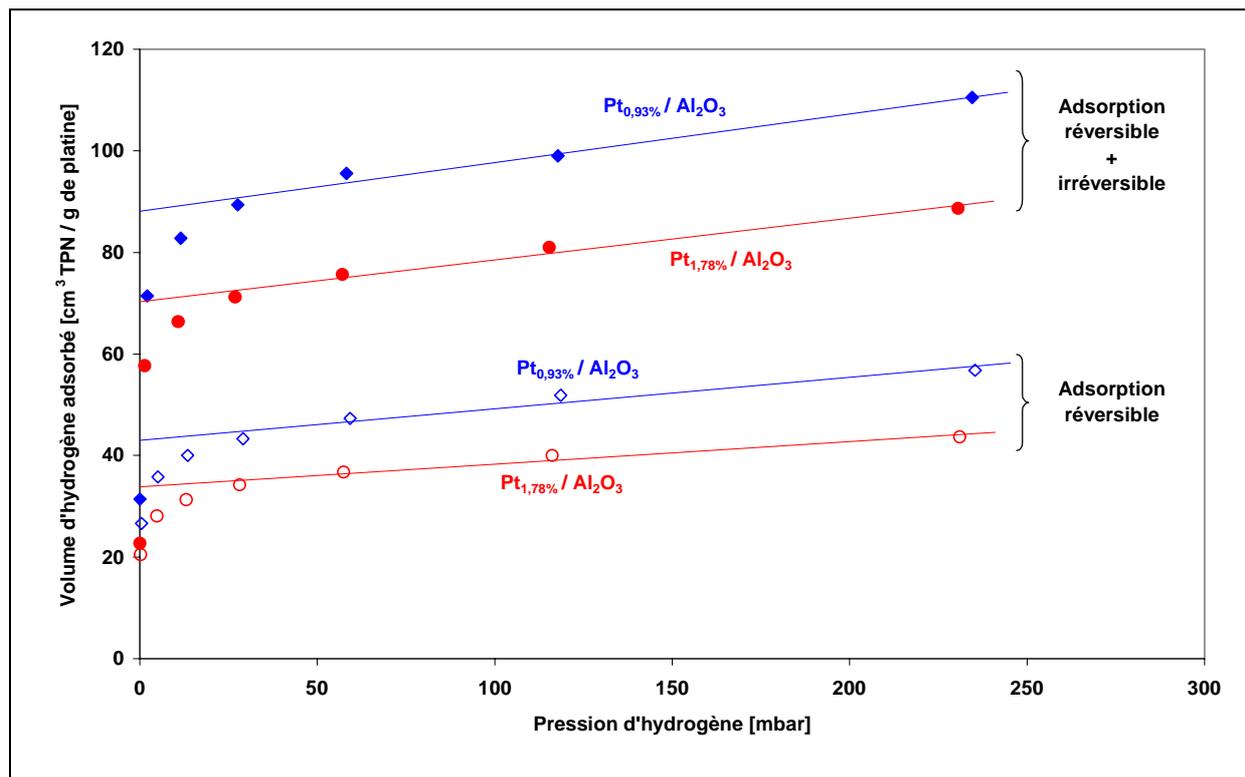
La quantité d'hydrogène absorbée dans le palladium solide est calculée à partir de la relation donnée par Sepúlveda et Fígoli (1993). Ces auteurs ont montré qu'au voisinage de nos températures expérimentales, la stœchiométrie de l'hydrure ( $\beta$ -PdH<sub>x</sub>) diminue linéairement avec l'augmentation de la dispersion si cette dernière est inférieure à 55% ; en revanche, pour une dispersion supérieure à 55%, cette stœchiométrie reste constante autour d'une valeur

d'environ 0,36. Notons que Moraweck *et al.* (1986) trouvaient un rapport de stœchiométrie de 0,4 et que Boudart et Hwang (1975) avaient proposé antérieurement que la solubilité de l'hydrogène diminue linéairement avec l'augmentation de la dispersion, jusqu'à une valeur nulle pour une dispersion de 100%.

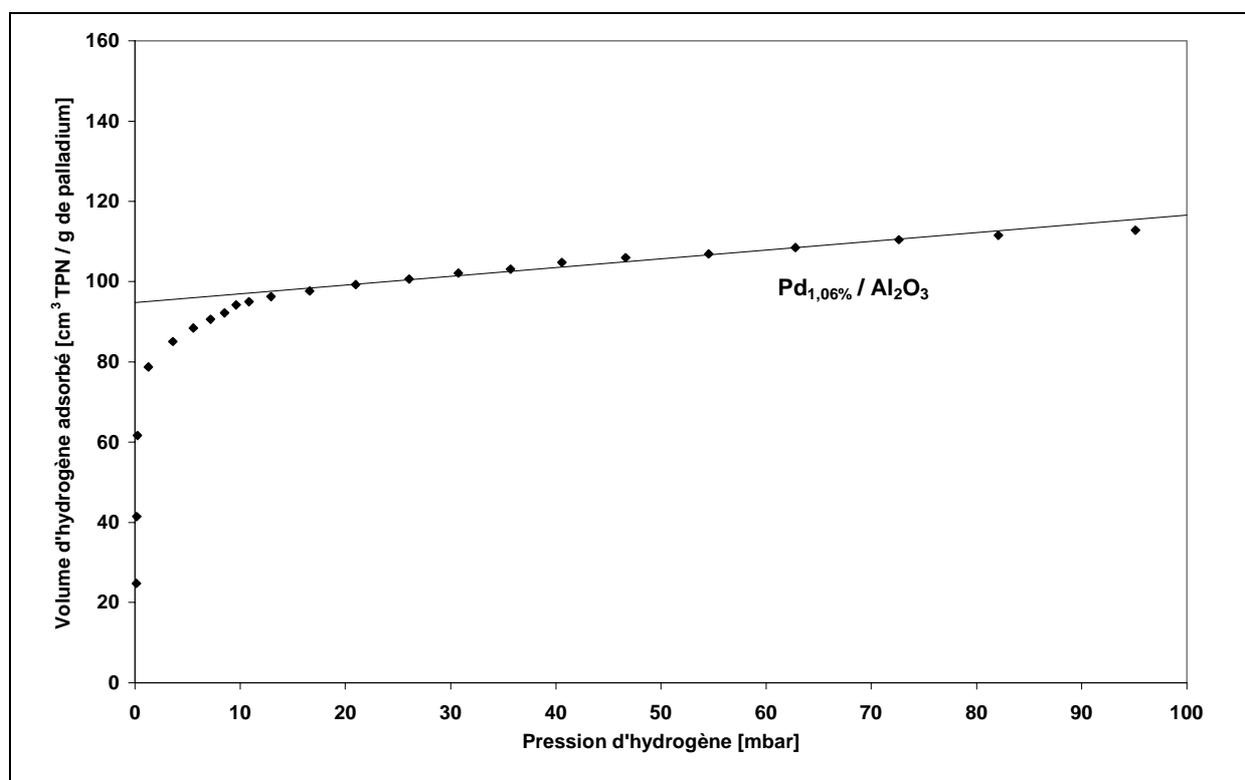
La méthode de la double adsorption (Aduriz, 1989) peut aussi être utilisée pour déterminer la quantité d'hydrogène faiblement adsorbée et/ou absorbée. Après une première adsorption d'hydrogène, il est effectué une désorption de l'échantillon catalytique par pompage au vide, désorption au cours de laquelle seul l'hydrogène chimisorbé sur le métal reste adsorbé (adsorption irréversible). Il est alors effectué une seconde adsorption qui permet de mesurer la quantité d'hydrogène faiblement adsorbée (adsorption réversible). Nous avons utilisé cette méthode de la double adsorption pour l'ensemble des catalyseurs contenant du platine.



**Figure 36** : isothermes d'adsorption d'hydrogène à 45°C du catalyseur  $(Pd_{20}Pt_{80})_{1,6\%}/Al_2O_3$  et du support catalytique seul.



**Figure 37** : isothermes d'adsorption d'hydrogène à 45°C des catalyseurs Pt<sub>0,93%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt<sub>1,78%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure 38** : isotherme d'adsorption d'hydrogène à 45°C du catalyseur Pd<sub>1,06%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Quelques isothermes d'adsorption d'hydrogène (à 45°C) sont représentés sur les Figures 36 à 38 pour les catalyseurs  $(\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{80})_{1,6\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}_{0,93\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}_{1,78\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pd}_{1,06\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ . L'isotherme d'adsorption de l'alumine, qui sert de support à l'ensemble des catalyseurs utilisés, est aussi représenté sur la Figure 36.

Le Tableau XVI regroupe l'ensemble de nos résultats d'adsorption, les deux dernières colonnes représentant respectivement le rapport du nombre total d'atomes d'hydrogène adsorbés ( $N_{\text{H}}^{\text{ad}}$ ) au nombre total d'atomes de métal ( $N_{\text{M}}^{\text{tot}}$ ) et le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène fortement adsorbés ( $N_{\text{H}}^{\text{chim}}$ ) au nombre total d'atomes de métal ( $N_{\text{M}}^{\text{tot}}$ ). Lorsque plusieurs isothermes ont été réalisés pour un même catalyseur, les valeurs moyennes sont retenues.

**Tableau XVI :** caractéristiques d'adsorption des catalyseurs utilisés

Catalyseur	H <sub>2</sub> total adsorbé (irréversible + réversible) [cm <sup>3</sup> TPN/g de métal]	H <sub>2</sub> faiblement adsorbé <sup>a</sup> (réversible) [cm <sup>3</sup> TPN/g de métal]	$\frac{N_{\text{H}}^{\text{ad}}}{N_{\text{M}}^{\text{tot}}}$	$\frac{N_{\text{H}}^{\text{chim}}}{N_{\text{M}}^{\text{tot}}}$
$\text{Pd}_{1,06\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	94,8	37,9	0,90	0,54
$\text{Pd}_{0,92\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	103,9	37,9	0,98	0,62
$\text{Pt}_{0,93\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	88,1	42,9	1,53	0,79
$\text{Pt}_{1,78\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	72,6	33,9	1,26	0,67
$(\text{Pd}_{65}\text{Pt}_{35})_{2,79\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	51,3	25,4	0,63	0,32
$(\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{80})_{1,6\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	79,2	38,6	1,25	0,64

<sup>a</sup> déduit de l'isotherme d'adsorption réversible ou calculé d'après la solubilité de l'hydrogène dans des petites particules de palladium donnée par Sepúlveda et Fígoli (1993).

Pour les échantillons contenant du platine et pour le bi-métallique fortement chargé en platine, le rapport  $N_{\text{H}}^{\text{ad}} / N_{\text{M}}^{\text{tot}}$  est étrangement supérieur à l'unité. Ce sont les quantités d'hydrogène faiblement adsorbées qui apparaissent très importantes pour ces échantillons (aussi importantes que l'hydrogène fortement adsorbé). Comme le montre son isotherme (Figure 36), le support seul ne peut être tenu pour responsable de cet hydrogène faiblement adsorbé. Ce n'est qu'en présence de platine qu'une quantité non négligeable est faiblement adsorbée, soit par physisorption sur le métal ou sur le support modifié par des interactions électroniques métal-support (Boudart, 1982), soit par migration vers le support après adsorption et dissociation sur la phase métallique (*spillover*). Cependant, il est également possible que le

platine se réoxyde durant le long prétraitement sous un vide peu poussé que nous pratiquons, une partie de l'hydrogène comptabilisé lors de la première absorption participant alors à la réaction  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ . Les catalyseurs à base de palladium, plus facilement réductible que le platine, ne présenteraient pas ce phénomène parasite.

#### 1.4 Comparaison des résultats de microscopie électronique et de chimisorption

Le Tableau XVII permet de comparer les résultats de chimisorption et ceux de microscopie électronique. Dans la seconde colonne, on a reporté le nombre d'atomes hydrogène fortement adsorbés ( $N_{\text{H}}^{\text{chim}}$ ), et dans la troisième le nombre d'atomes métalliques de surface ( $N_{\text{M}}^{\text{surf}}$ ) déterminé à partir des résultats de microscopie électronique ( $N_{\text{M}}^{\text{surf}} = D \cdot N_{\text{M}}^{\text{tot}}$ ). Le rapport de ces deux grandeurs donne la stœchiométrie de chimisorption (quatrième colonne).

**Tableau XVII :** comparaison des résultats de chimisorption et de microscopie électronique.

Catalyseur	$N_{\text{H}}^{\text{chim}}$ d'après les résultats d'adsorption [mmol/g de métal]	$N_{\text{M}}^{\text{surf}}$ d'après les résultats de microscopie électronique [mmol/g de métal]	Stœchiométrie de chimisorption : $N_{\text{H}}^{\text{chim}} / N_{\text{M}}^{\text{surf}}$
$\text{Pd}_{1,06\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	5,08	5,34	0,95
$\text{Pd}_{0,92\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	5,89	4,56	1,29
$\text{Pt}_{0,93\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	4,04	1,98	2,04
$\text{Pt}_{1,78\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	3,46	2,27	1,52
$(\text{Pd}_{65}\text{Pt}_{35})_{2,79\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	2,31	2,10	1,10
$(\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{80})_{1,6\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$	3,63	2,51	1,44

Les stœchiométries de chimisorption du palladium et du platine sur notre support en alumine apparaissent assez différentes. Pour les catalyseurs à base de palladium, ou le bimétallique riche en Pd, on trouve une stœchiométrie de chimisorption proche de l'unité (entre 0,95 et 1,29), comme cela est habituellement rapporté dans la littérature. Par contre, pour les catalyseurs à base de platine ou le bimétallique riche en Pt, la stœchiométrie de chimisorption de l'hydrogène est comprise entre 1,44 et 2,04. Classiquement, une stœchiométrie de un est admise ; cependant, on trouve quelques publications rapportant des stœchiométries de chimisorption de l'hydrogène par le platine supérieures à l'unité. Le Tableau XVIII regroupe

quelques exemples de catalyseurs au platine dont la stœchiométrie de chimisorption varie entre 0,96 et 2,5.

**Tableau XVIII :** quelques stœchiométries de chimisorption de l'hydrogène supérieures à l'unité trouvées dans la littérature pour des catalyseurs à base de platine.

Catalyseur	Stœchiométrie de chimisorption	Référence
Pt de Raney	1,3 à 2	Candy <i>et al.</i> (1980)
Pt / zeolite	1 à 1,4	
Pt / SiO <sub>2</sub>	1,82 à 1,87	
Poudre de Pt	1,1	O'Rear <i>et al.</i> (1990)
Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5 à 1,65	Rapporté par Kip <i>et al.</i> (1987)
Pt / SiO <sub>2</sub>	1,3 à 1,6	
Pt / zeolite	2	
Pt / TiO <sub>2</sub>	2,5	
Pt / SiO <sub>2</sub>	0,96 à 1,46	Freel (1972)
Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	Rapporté par Rochefort et Le Peltier (1991)
Pt / SiO <sub>2</sub>	1,75	

La différence observée entre les deux catalyseurs bimétalliques pourrait s'expliquer par les différences des proportions relatives des deux métaux contenus dans le catalyseur, mais cela suppose qu'il y a effectivement formation de particules d'alliage. En effet, si de nombreuses particules de platine pur étaient présentes sur le catalyseur (Pd<sub>65</sub>Pt<sub>35</sub>)<sub>2,79%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, elles auraient les caractéristiques de chimisorption de Pt, et l'on devrait trouver une stœchiométrie de chimisorption bien supérieure à l'unité pour ce catalyseur, ce qui n'est pas le cas. De plus, Rousset *et al.* (1996) ont montré que, dans le cas de particules d'alliage platine-palladium, il y a ségrégation du palladium vers la surface de la particule. De fait, la concentration de Pd en surface dépend du diamètre des particules. D'après ces auteurs, des particules Pd<sub>65</sub>Pt<sub>35</sub> d'un diamètre moyen de 3 nm auraient une surface quasi exclusivement composée de palladium, métal qui d'après nos résultats imposerait ses caractéristiques de chimisorption. En revanche, des particules Pd<sub>20</sub>Pt<sub>80</sub> auraient une composition de surface 50-50. Dans ce dernier cas, le platine largement présent imposerait, du moins en partie, ses caractéristiques de chimisorption.

## **V Activité des catalyseurs vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène**

### **V.1 Banc de test catalytique**

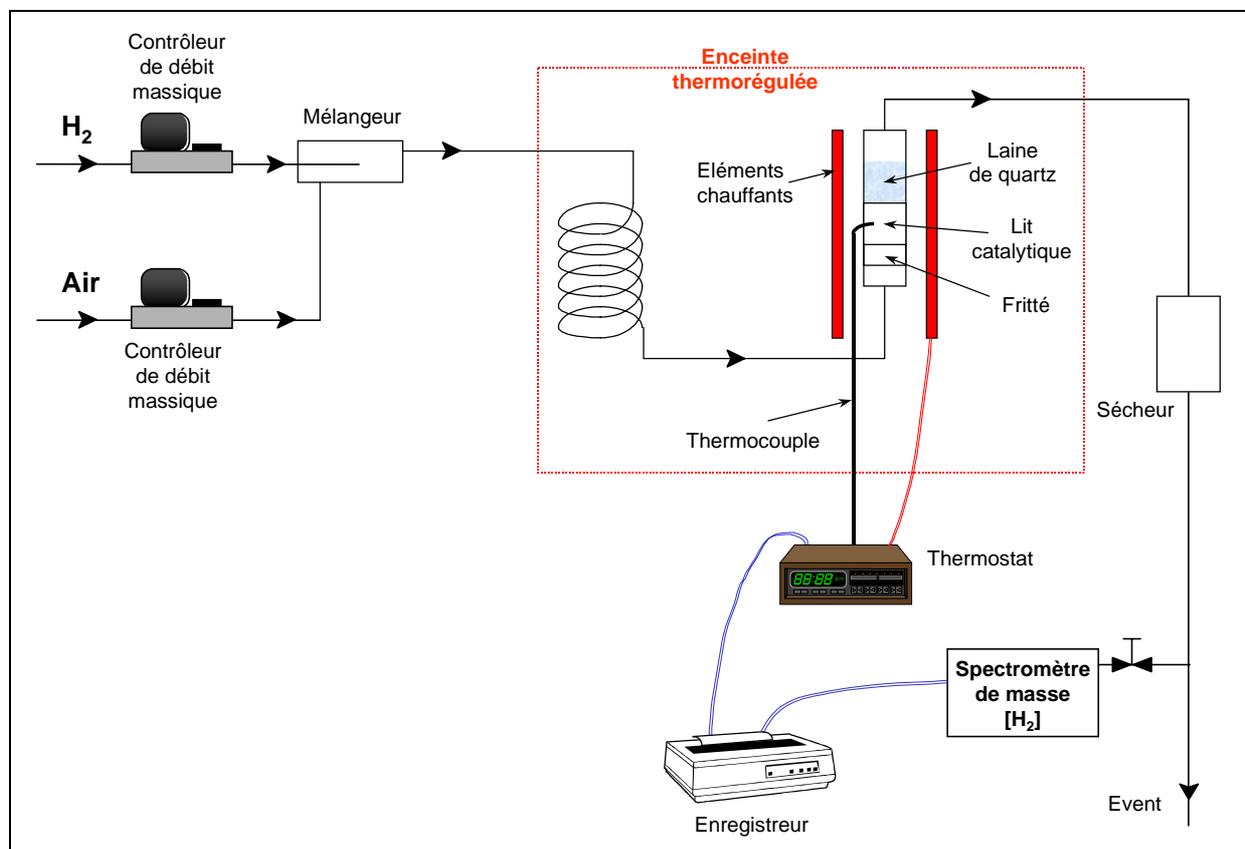
La réaction d'oxydation catalytique de l'hydrogène a été étudiée par de nombreux scientifiques, notamment sur platine depuis les travaux de Davy (1817), Faraday (1834) et Döbereiner (1923). Nous avons conçu au SERAC un banc de test catalytique permettant de mesurer l'activité de nos catalyseurs génériques vis-à-vis de cette réaction, en présence d'un excès d'oxygène. Les réacteurs de laboratoire, conçus pour quantifier les performances des catalyseurs, sont extrêmement variés : ils dépendent du système étudié et des résultats recherchés, mais se différencient également par leur facilité d'utilisation, leur coût et les exigences relatives à la sécurité de leur mise en œuvre. Tous résultent d'un compromis entre les systèmes idéaux que sont le réacteur fermé (dit système statique), parfaitement agité, et le réacteur ouvert (dit système dynamique), à écoulement piston permanent (Villermaux, 1993).

Remarquons que l'installation H<sub>2</sub>-PAR participe elle-même de ces deux dispositifs idéaux, puisque qu'elle est composée à la fois d'un système fermé (l'enceinte), plus ou moins homogène, et d'un réacteur ouvert (le recombineur), qui impose ses propres conditions thermodynamiques de fonctionnement. Si elle n'est probablement pas un test catalytique au sens strict, l'installation H<sub>2</sub>-PAR présente en revanche l'avantage de soumettre les recombineurs à des conditions physico-chimiques proches de celles d'un accident grave.

Comme l'a souligné Dautzenberg (1989), pour la synthèse de l'ammoniaque catalysée par le fer, le réacteur de laboratoire est souvent très différent du réacteur industriel. Ainsi, plutôt que d'utiliser un "mini-recombineur", nous avons recherché un système simple et sûr permettant de s'affranchir au mieux des limitations diffusionnelles. Pour cela, nous avons retenu un dispositif dynamique, composé d'un réacteur contenant un lit fixe de poudre catalytique traversé par le mélange réactionnel (hydrogène, air, vapeur d'eau et poisons éventuels). Ce dispositif permet de déterminer, sur un domaine thermodynamique défini, les paramètres macroscopiques de la cinétique de réaction (énergie d'activation et constante de vitesse).

### V.1.1 Dispositif et protocole expérimentaux

L'ensemble du dispositif constituant le banc de test catalytique utilisé est schématisé sur la Figure 39.



**Figure 39** : schéma du banc de test catalytique.

L'air utilisé provient du réseau d'air comprimé (séché et purifié) du laboratoire. L'hydrogène est produit par un générateur<sup>24</sup> PACKARD 9200. Les débits sont régulés par des contrôleurs de débit massique. Le mélange des réactifs gazeux est effectué dans un mélangeur permettant d'avoir, au niveau de la zone de mélange, des vitesses d'écoulement du même ordre de grandeur pour les deux gaz (air et hydrogène). Ce système permet d'obtenir des compositions de mélange suffisamment stables, malgré des débits d'entrée très différents pour les deux constituants. Le mélange réactionnel circule ensuite à l'intérieur d'une enceinte thermorégulée (3°C en dessous de la température de consigne du réacteur), où il est préchauffé dans un serpentin avant d'être introduit dans le réacteur catalytique en verre, de diamètre interne 8 mm.

<sup>24</sup> Ce générateur produit de l'hydrogène par électrolyse de l'eau dans une cuve à électrolyte solide (NAFION®). Il possède, en sortie, un système de purification et de séchage de l'hydrogène. Il assure des débits compris entre 0 et 250 ml/min TPN.

Le mélange réactionnel traverse alors le lit catalytique fixe constitué d'environ 100 mg de poudre placée entre un fritté de verre et une bourre en laine de quartz. La température du lit catalytique est mesurée par un thermocouple situé au contact de la surface externe du réacteur. Des éléments électriques chauffants entourent le réacteur et permettent de contrôler sa température *via* un thermostat auquel est relié le thermocouple de mesure de la température du réacteur. Le mélange gazeux, en aval du réacteur, est séché, puis sa concentration en hydrogène est déterminée en ligne par le détecteur de fuites LEYBOLD UL 200, qui incorpore un spectromètre de masse calé sur la masse 2 (*cf.* Annexe 1).

Avant de procéder à une série de mesures, le catalyseur est séché *in situ* à 150°C sous air sec (500 ml/min) pendant 30 minutes, puis l'ensemble du circuit gaz est mis à l'équilibre pendant une autre demi-heure sous mélange réactionnel. Plusieurs mesures sont alors effectuées successivement, avec le même lit catalytique, en faisant varier les paramètres température et concentration en réactifs. Avant chaque mesure, un temps de mise à l'équilibre minimum de 30 minutes est observé. Après chaque mesure, la concentration en entrée du réacteur est contrôlée *via* le détecteur de fuites LEYBOLD UL 200 réglé sur la masse 2. Les valeurs de concentration en hydrogène retenues sont les moyennes des valeurs mesurées en continu pendant une minute.

### **V.1.2 Qualification du dispositif et choix des domaines expérimentaux**

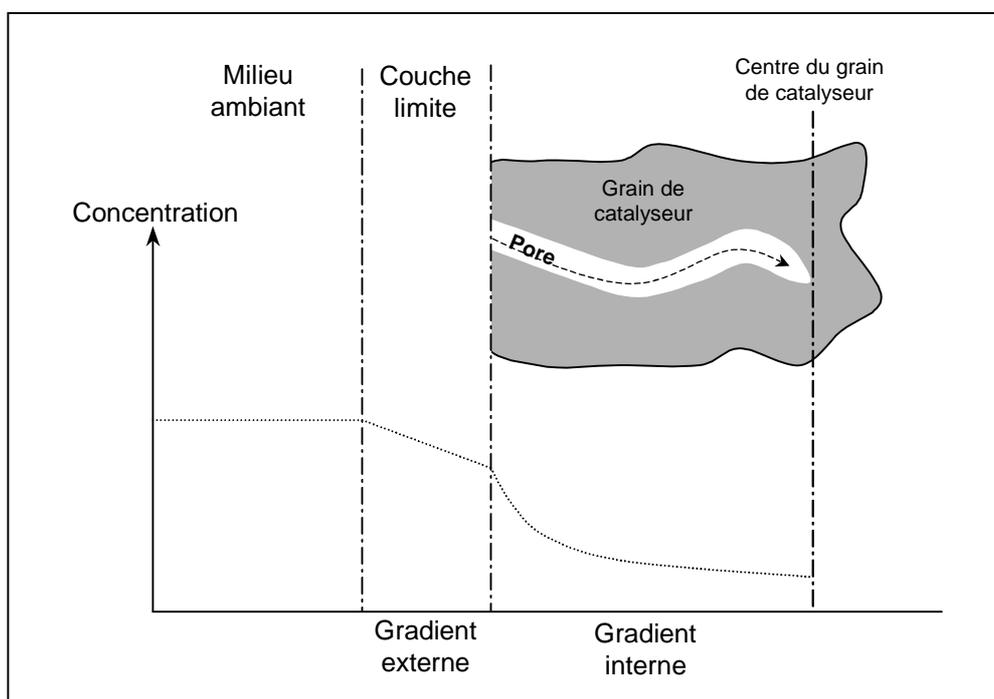
En situation accidentelle, les recombineurs sont amenés à fonctionner dans des domaines thermodynamiques très larges. Par exemple, la température du catalyseur peut varier de l'ambiante à 900°C (voire plus, la mesure précise de cette température étant particulièrement délicate), avec des fractions molaires d'hydrogène comprises entre 0 et 20% (en gaz sec). Cependant, ces recombineurs fonctionnent essentiellement en régime de diffusion (*cf.* Chapitre I), alors que nous cherchons au contraire un domaine où les limitations diffusionnelles sont négligeables. Cela suppose à la fois de basses températures et de faibles concentrations en réactif (dans la mesure où l'ordre de la réaction est supérieur à zéro vis-à-vis d'au moins un des réactifs). Or, à basse température, la composition du mélange gazeux au contact de la surface du catalyseur du recombineur est sensiblement identique<sup>25</sup> à la

---

<sup>25</sup> A haute température (limitation diffusionnelle forte), le mélange gazeux "vu" par la surface du catalyseur peut contenir un excès d'hydrogène, qui est dû à une diffusion de l'hydrogène ( $D = 0,634 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans l'air à 0°C) plus rapide que la diffusion de l'oxygène ( $D = 0,178 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans l'air à 0°C).

composition du mélange ambiant (effet de diffusion faible), qui contient un excès d'oxygène. Nous avons donc travaillé à basse température, en excès d'oxygène (pression partielle de l'air : 210 mbar), et limité la pression partielle de l'hydrogène à 5 mbar.

Les limitations diffusionnelles sont dues à des gradients de concentration en réactifs entre la surface de la phase active et le milieu ambiant. Ces gradients peuvent s'établir soit dans la couche limite entourant le grain de catalyseur (diffusion externe), soit dans les pores même du grain de catalyseur (diffusion interne ou intragranulaire). La Figure 40 illustre ces deux mécanismes.



**Figure 40** : gradients de concentration, dans et autour d'une particule de catalyseur (par exemple  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en présence de limitations diffusionnelles (Le Page, 1987).

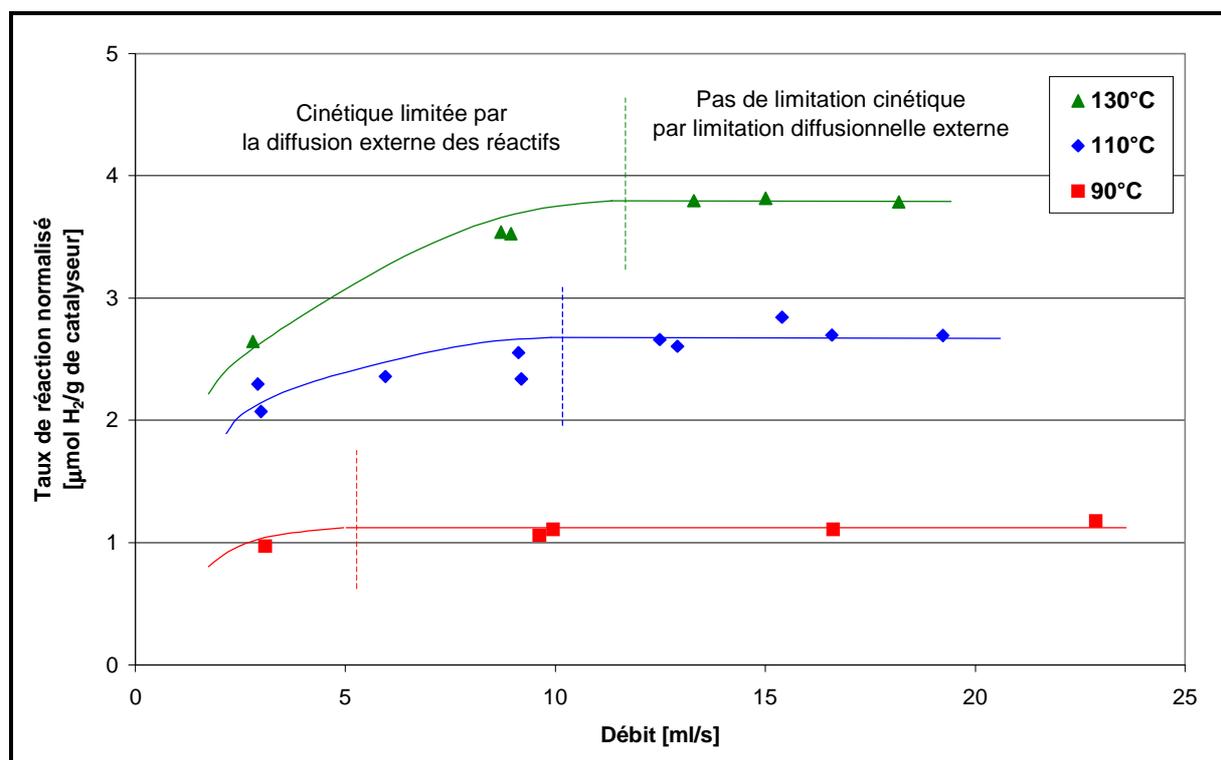
Signalons que, de la même manière, la limitation des transferts de chaleur peut créer des gradients thermiques dans la couche limite gazeuse ou dans les pores des grains du catalyseur. Dans le cas d'une réaction exothermique, les gradients thermiques éventuels sont opposés aux gradients de concentration.

(a) *Limitations dues au gradient de concentration externe*

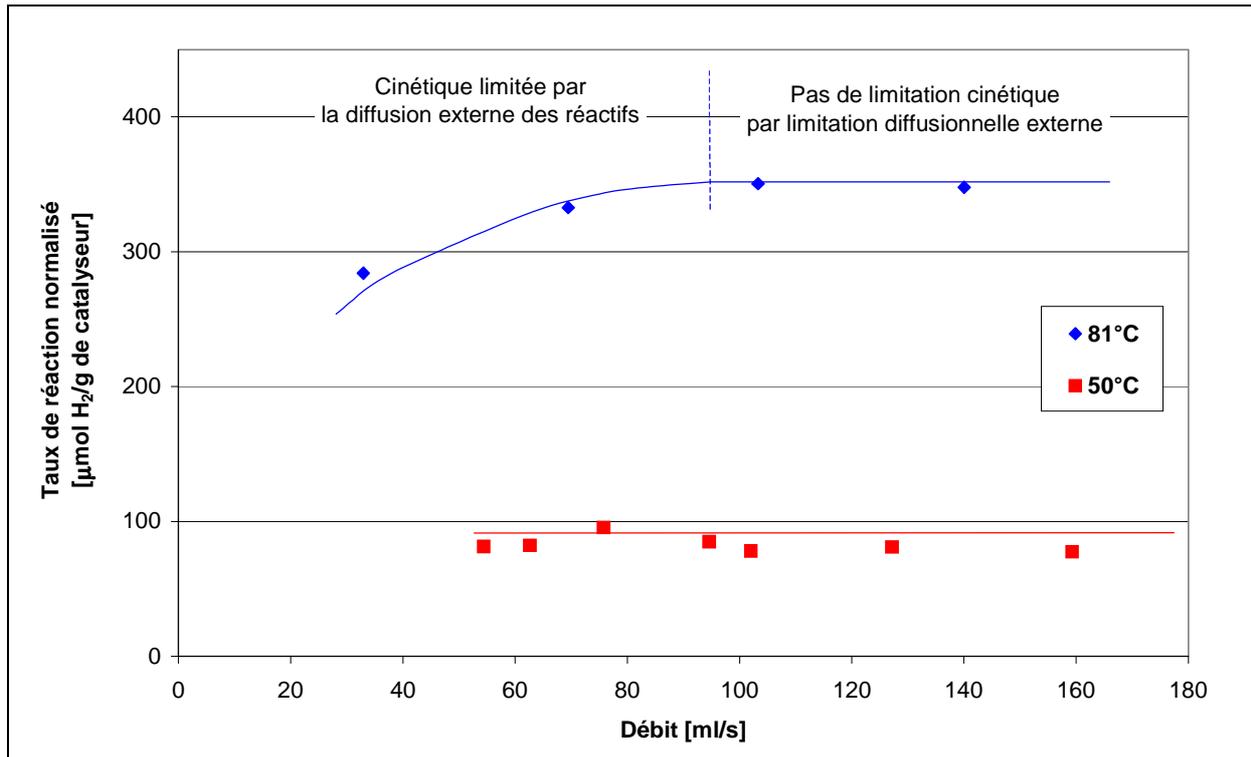
Afin d'apprécier la présence d'une éventuelle limitation cinétique due à la diffusion externe des réactifs à travers la couche limite entourant les grains du catalyseur, nous avons utilisé le test proposé par Dautzenberg (1989). Selon l'énoncé de ce test, il n'y a pas de limitation

diffusionnelle externe si le taux de réaction normalisé (par exemple, ramenée à l'unité de masse de catalyseur) ne varie pas en fonction du débit gazeux qui traverse le réacteur, et lorsque les autres paramètres thermodynamiques (la température et les concentrations en réactifs) demeurent constants. Les résultats de ce test sont donnés pour diverses températures sur la Figure 41 pour le catalyseur  $\text{Pd}_{0,92\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , et sur la Figure 42 pour le catalyseur  $\text{Pt}_{1,78\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Comme le montrent ces figures, les débits minimaux permettant de ne pas être en régime de diffusion externe varient en fonction de l'activité du catalyseur, c'est-à-dire de sa nature, mais aussi de la température à laquelle est effectuée l'expérience. Par la suite, nous avons donc travaillé à des débits suffisants pour que la cinétique mesurée ne soit pas limitée par la diffusion des réactifs dans la couche limite entourant les grains de catalyseur. Enfin, les Figures 41 et 42 permettent d'apprécier la reproductibilité des résultats expérimentaux, dont la dispersion ne dépasse pas 10%.



**Figures 41** : mise en évidence des éventuelles limitations cinétiques dues à la diffusion externe des réactifs pour le catalyseur  $\text{Pd}_{0,92\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  (le mélange réactionnel contient  $0,15 \text{ mol.m}^{-3}$  d'hydrogène dans l'air à pression atmosphérique).



**Figures 42** : mise en évidence des éventuelles limitations cinétiques dues à la diffusion externe des réactifs pour le catalyseur Pt<sub>1,78%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (le mélange réactionnel contient 0,15 mol.m<sup>-3</sup> d'hydrogène dans l'air à pression atmosphérique).

(b) Limitations dues au gradient de concentration interne

Les limitations diffusionnelles intragranulaires peuvent être estimées par le critère adimensionnel de Weisz, appelé aussi module de Thiele modifié (Villiermaux, 1993) :

$$\Phi_s = \frac{\bar{r}L^2}{D_e C_s}$$

dans lequel :

- $\bar{r}$  est la vitesse de réaction rapportée à l'unité de volume de grain [mol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-3</sup>],
- $L = d_g/6$ , avec  $d_g$  diamètre des grains de catalyseur dans le cas de grains sphériques, est une dimension caractéristique des grains [m],
- $D_e$  est le coefficient de diffusion effectif<sup>26</sup> dans les grains [m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>],
- $C_s$  est la concentration en réactif à la surface des particules métalliques [mol.m<sup>-3</sup>].

<sup>26</sup> Le coefficient de diffusion effectif dans les grains ( $D_e$ ) peut-être déduit du coefficient de diffusion, du réactif dans le milieu ambiant ( $D_{amb}$ ) par l'intermédiaire de certains paramètres de correction :  $D_e = \epsilon_p D_{amb} / \tau_p$ , où  $\epsilon_p$  est la porosité interne et  $\tau_p$  la tortuosité des grains de catalyseur (Villiermaux, 1993).

Les valeurs  $\phi'_s \ll 1$  correspondent au régime chimique et  $\phi'_s \gg 1$  correspondent au régime diffusionnel.

Le module adimensionnel  $\phi'_s$  est calculé ci-dessous dans le cas le plus pénalisant, c'est-à-dire pour la vitesse de réaction la plus importante que nous ayons mesurée. A 92°C, dans un mélange contenant 0,101 mol.m<sup>-3</sup> d'hydrogène, ce réactif gazeux s'oxyde sur le catalyseur Pt<sub>1,78%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec un taux de réaction normalisé de 0,32 mmol.s<sup>-1</sup> par gramme de catalyseur. Le catalyseur en question ayant une masse volumique<sup>27</sup> de 416 kg.m<sup>-3</sup>, nous supposons qu'il possède une porosité externe de 0,5 (valeur donnée par le fabricant pour la poudre d'alumine servant de support). Supposons que nous soyons en régime chimique, et non diffusionnel : la concentration en réactif "limitant" (H<sub>2</sub>) à la surface des particules métalliques est alors égale à la concentration ambiante. Le calcul<sup>28</sup> du module de Thiele modifié conduit à  $\phi'_s = 0,14 < 1$ . Nous sommes donc bien en régime chimique, et l'hypothèse de départ se trouve *a priori* justifiée.

Cependant, nous ne sommes pas très éloignés du régime de diffusion et nous avons considéré que cette expérience présente le taux de réaction normalisé maximum assurant le régime de cinétique chimique. Nous avons alors une limite sévère sur la température maximale de nos domaines expérimentaux. *A priori*, la température minimale envisageable pour ces expériences est la température ambiante. En pratique cette température est imposée par le taux de réaction minimum détectable sur le banc de test (environ 5×10<sup>-8</sup> mol.s<sup>-1</sup>). Le Tableau XIX décrit les domaines expérimentaux sur lesquels a été mesurée l'activité des cinq catalyseurs utilisés.

---

<sup>27</sup> Ce n'est pas la masse volumique de l'alumine (3,97 kg.m<sup>-3</sup>) mais celle de la poudre d'alumine poreuse avec quelques pourcents de métal précieux.

<sup>28</sup> Les grandeurs complémentaires permettant d'effectuer le calcul sont :

- le diamètre des grains de catalyseur  $d_g = 100 \mu\text{m}$  (maximum de la granulométrie donnée par le fournisseur),
- le volume poreux de 0,47 ml.g<sup>-1</sup>,
- le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'air, 0,98 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 92°C, et
- la tortuosité des grains de catalyseur ( $\tau_p = 7,5$ ), valeur donnée par Villermaux (1993) pour un catalyseur commercial Pd<sub>1%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tableau XIX :** domaines expérimentaux explorés

Catalyseur	Pression partielle d'hydrogène [mbar]	Pression partielle d'oxygène [mbar]	Température [°C]
Pd <sub>1,06%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 5	210	70 <sup>a</sup> à 130
Pd <sub>0,92%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 5	210	70 <sup>a</sup> à 130
Pt <sub>1,78%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 5	210	40 à 92 <sup>b</sup>
(Pd <sub>65</sub> Pt <sub>35</sub> ) <sub>2,79%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 5	210	40 à 92
(Pd <sub>20</sub> Pt <sub>80</sub> ) <sub>1,6%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 5	210	70 à 110 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> imposé par la limite de détection de l'installation.

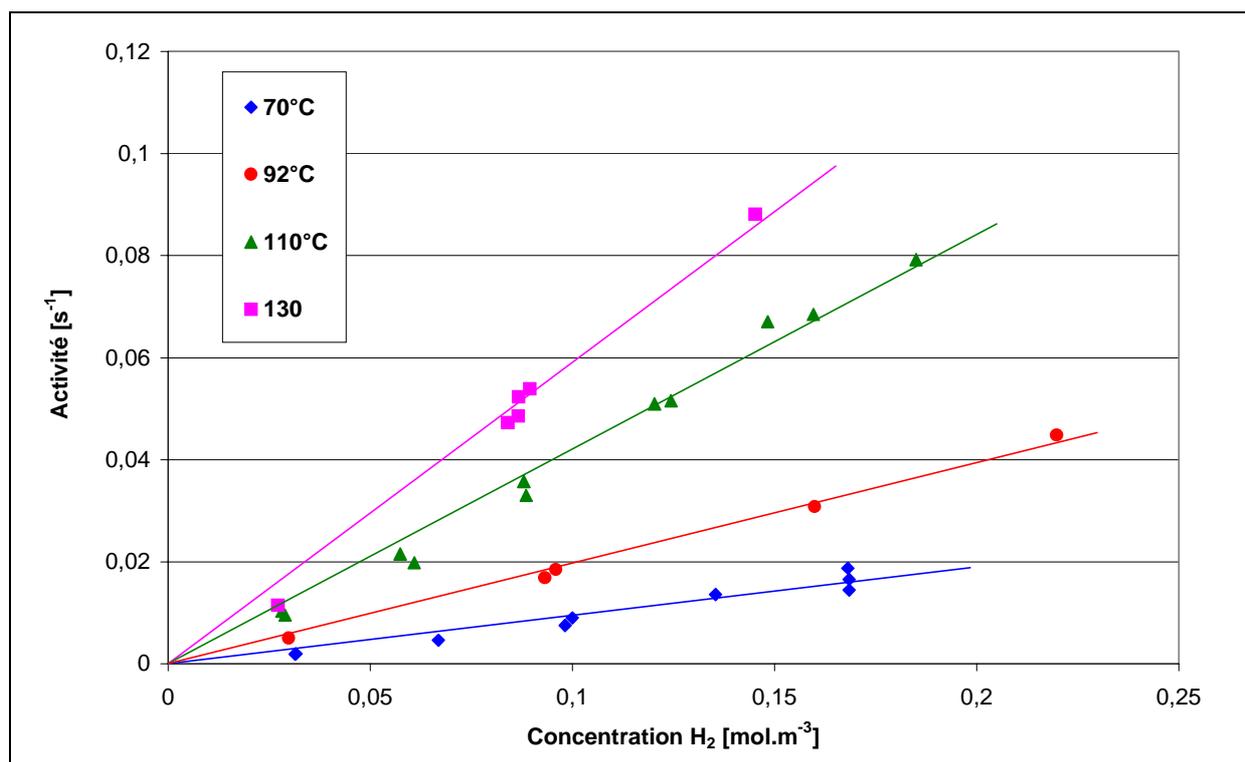
<sup>b</sup> imposé par la nécessité d'être en régime de cinétique chimique.

## v.2 Activité de quelques catalyseurs pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène

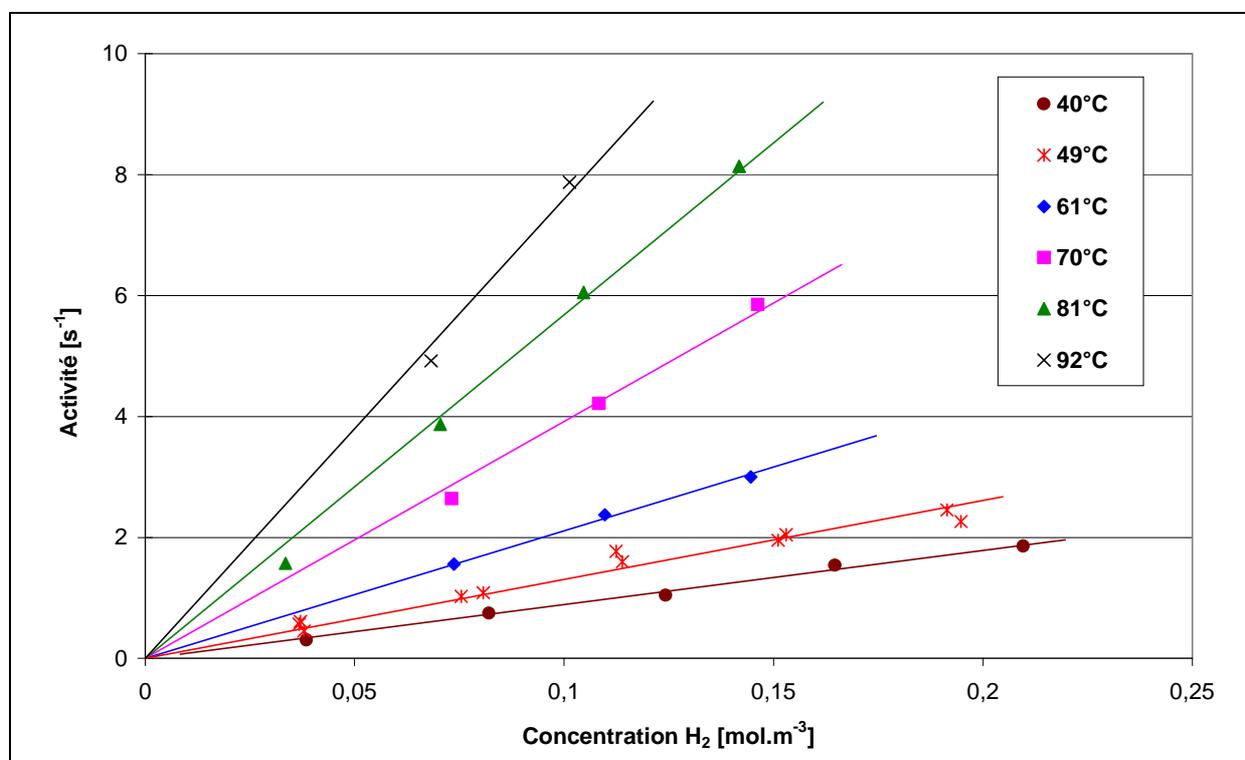
### V.2.1 Résultats expérimentaux

Lors de nos expériences, nous avons maintenu un taux de conversion de l'hydrogène ( $([H_2]^{in} - [H_2]^{out}) / [H_2]^{in}$ ) inférieur à 5%, ce qui permet de limiter les gradients longitudinaux de concentration et de température dans le réacteur. Afin de garder un faible taux de conversion, de même qu'une charge dans le réacteur à peu près constante, nous avons été contraints, du moins en ce qui concerne les catalyseurs les plus actifs (platine et bimétalliques), de diluer la poudre catalytique par de l'alumine pure, identique à celle utilisée comme support de nos catalyseurs. Cette dilution atteint un facteur vingt pour la mesure de l'activité du catalyseur Pt<sub>1,78%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux températures les plus élevées.

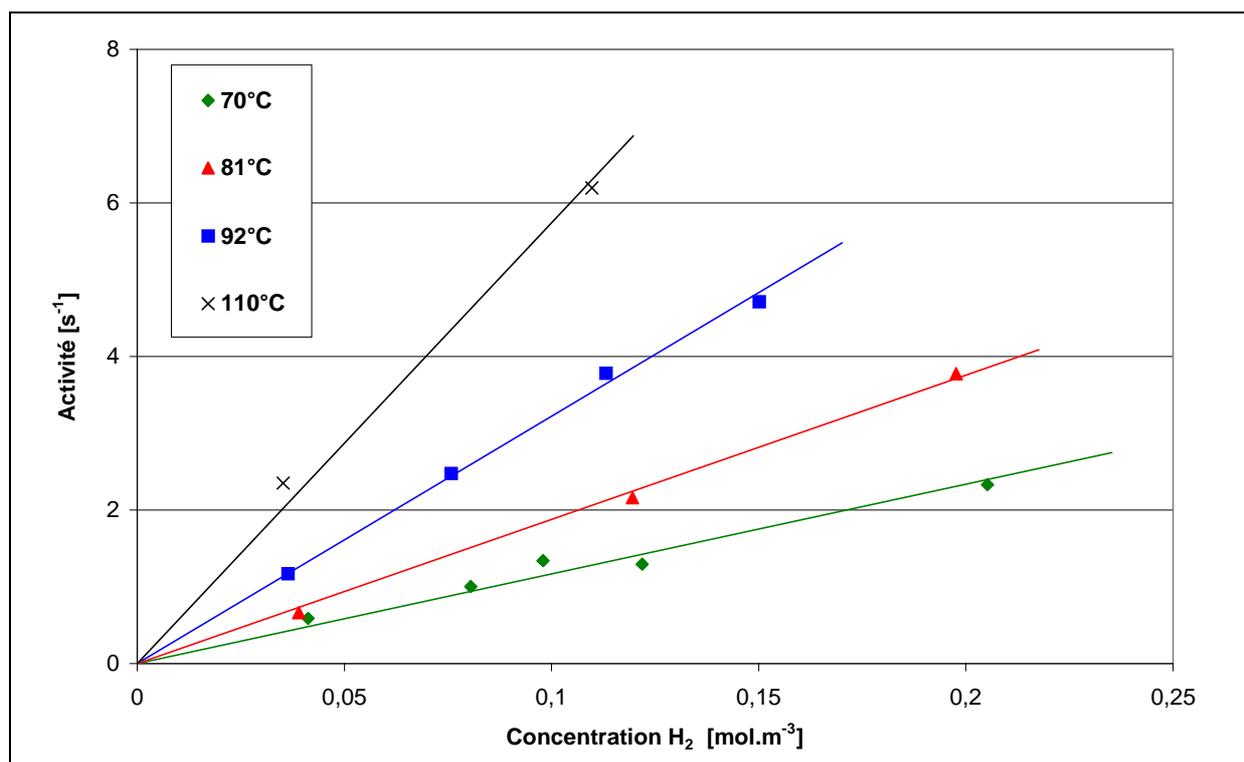
Les mesures de l'activité des catalyseurs Pd<sub>0,92%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt<sub>1,78%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (Pd<sub>20</sub>Pt<sub>80</sub>)<sub>1,6%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en fonction de la concentration d'hydrogène, sont représentées respectivement sur les Figures 43, 44 et 45, et pour diverses températures. **Pour une température et une concentration en hydrogène fixées, l'activité du catalyseur est donnée comme le nombre de molécules d'hydrogène consommées (égale au nombre de molécules de vapeur d'eau produites) par unité de temps et par atome de métal de surface (valeur déterminée par microscopie électronique).** Les valeurs des concentrations, reportées sur l'axe des abscisses, correspondent à la concentration moyenne d'hydrogène dans le lit catalytique ( $[H_2] = ([H_2]^{in} + [H_2]^{out}) / 2$ ). La température indiquée est celle mesurée par le thermocouple situé contre la paroi du réacteur, supposé isotherme.



**Figures 43** : activité du catalyseur Pd<sub>0,92%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène en fonction de la concentration d'hydrogène, et pour une température variant de 70 à 130°C. La pression partielle d'oxygène est constante (210 mbar).



**Figures 44** : activité du catalyseur Pt<sub>1,78%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène en fonction de la concentration d'hydrogène, et pour une température variant de 40 à 92°C. La pression partielle d'oxygène est constante (210 mbar).



**Figures 45** : activité du catalyseur  $(Pd_{20}Pt_{80})_{1,6\%} / Al_2O_3$  vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène en fonction de la concentration d'hydrogène, et pour une température variant de 70 à 110°C. La pression partielle d'oxygène est constante (210 mbar).

Pour tous nos catalyseurs, et sur l'ensemble des domaines expérimentaux, l'ordre apparent de la réaction vis-à-vis de l'hydrogène est égal à l'unité. L'activité  $A$  d'un échantillon de catalyseur peut alors s'écrire  $A = k [H_2]$ , en  $[s^{-1}]$ , où :

- $[H_2]$  est la concentration d'hydrogène en phase gazeuse  $[mol.m^{-3}]$  et
- $k$  est la constante de vitesse  $[m^3.mol^{-1}.s^{-1}]$  ne dépendant que de la température du catalyseur.

Les valeurs de la constante de vitesse  $k$  sont regroupées dans le Tableau XX pour les températures extrêmes (70 et 92°C) du domaine d'étude commun aux cinq catalyseurs.

L'activité par atome de métal exposé des catalyseurs  $Pd / Al_2O_3$  est inférieure d'un facteur 300 à 400 à celle du catalyseur  $Pt / Al_2O_3$ . Les deux catalyseurs bimétalliques possèdent des activités du même ordre, qui sont intermédiaires entre celles des catalyseurs possédant des phases actives pures, tout en étant beaucoup plus proches de l'activité du platine : ils sont trois fois moins actifs que le platine pur, mais environ 100 fois plus actifs que le palladium pur.

**Tableau XX :** constante de vitesse de la réaction d'oxydation de l'hydrogène, en excès d'oxygène, des catalyseurs Pd, Pt et PdPt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

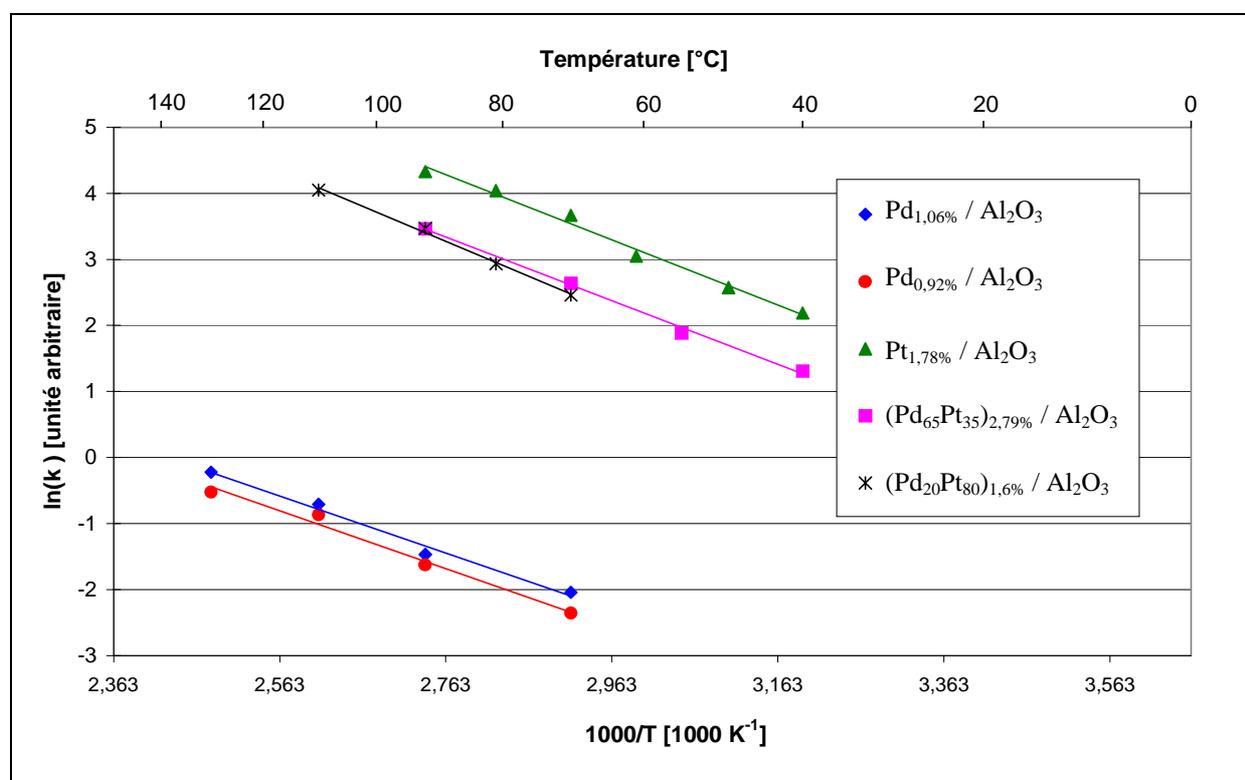
Catalyseur	Constante de vitesse $k = A/[H_2]$ [m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	
	T = 70°C	T = 92°C
Pd <sub>1,06%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,23
Pd <sub>0,92%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,20
Pt <sub>1,78%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,2	76,0
(Pd <sub>65</sub> Pt <sub>35</sub> ) <sub>2,79%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0	32,0
(Pd <sub>20</sub> Pt <sub>80</sub> ) <sub>1,6%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,7	32,2

Si le résultat obtenu avec Pd<sub>20</sub>Pt<sub>80</sub>, qui ne comporte pas plus de 50% de palladium en surface (Rousset, 1996), est à peu près logique puisqu'il est 2,5 fois moins actif que le platine pur, le résultat obtenu avec Pd<sub>65</sub>Pt<sub>35</sub> paraît surprenant : sa surface présente en effet plus de 90% de palladium ; on devrait donc pratiquement retrouver l'activité du palladium, ce qui est loin d'être le cas puisqu'il présente une activité 120 à 140 fois supérieure à celle du palladium. En réalité, pour des agrégats qui comportent des faces peu denses, on doit considérer l'ensemble des 2 ou 3 premières couches de surface dans l'interaction du métal avec de petites molécules de réactif, et prendre en compte le fait que seule la première couche est très enrichie en palladium ; on comprend alors que, dans un grand domaine de composition, l'alliage constitué par ces 3 couches soit sensiblement plus actif que le palladium pur. Une explication totalement différente pourrait être celle mise en avant sur la base des expériences d'EXAFS<sup>29</sup> d'un groupe Japonais (Harada *et al.*, 1992) ; il y aurait une modification complète de structure de la particule d'alliage sous l'effet de l'oxygène, avec une demixion totale en deux phases, d'une part de l'oxyde de palladium d'autre part du platine pur non oxydé. Ce platine pur serait accessible aux réactifs, et on retrouverait alors la réactivité correspondant à la quantité de platine de ce catalyseur.

La Figure 46 représente le diagramme d'Arrhenius des constantes de vitesse  $k$ , soit  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$ , où la température  $T$  est en Kelvin. Ce diagramme permet d'obtenir l'énergie d'activation apparente de la réaction, qui correspond à la pente de la droite interpolant les différents points expérimentaux. Les énergies d'activation déduites de cette figure sont regroupées dans le Tableau XXI. Pour les deux catalyseurs Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'énergie d'activation est d'environ 36 kJ.mol<sup>-1</sup> ; elle est un peu plus faible que celle des catalyseurs au platine et bimétalliques, soit environ 41 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont tout à fait comparables à l'énergie

<sup>29</sup> *Extended X-ray Absorption Fine Structure.*

d'activation de  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  trouvée au Chapitre I pour le catalyseur utilisé dans le recombineur SIEMENS.



**Figures 46** : effet de la température sur l'activité des catalyseurs Pd, Pt ou Pd-Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène en excès d'oxygène .

**Tableau XXI** : énergie d'activation pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène par des catalyseurs Pd, Pt et Pd-Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en excès d'oxygène.

Catalyseur	Energie d'activation [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
Pd <sub>1,06%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,9
Pd <sub>0,92%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,4
Pt <sub>1,78%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,9
(Pd <sub>65</sub> Pt <sub>35</sub> ) <sub>2,79%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,1
(Pd <sub>20</sub> Pt <sub>80</sub> ) <sub>1,6%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,0

### V.2.2 Discussion

Comme le soulignent Boudart et Hanson (1978), les résultats relatifs à l'oxydation de l'hydrogène rapportés dans la littérature sont assez disparates, et rendent toute comparaison difficile, aussi bien pour le platine que pour le palladium. Cette dispersion des résultats

expérimentaux est illustrée dans le Tableau XXII, où figurent quelques énergies d'activation et ordres de réaction puisés dans la littérature, pour divers catalyseurs et pour diverses conditions expérimentales.

Les différents auteurs observent en général un ordre de réaction égal à un vis-à-vis du réactif minoritaire, ce qui correspond bien à nos résultats. En ce qui concerne l'énergie d'activation, toujours en excès d'oxygène, celle-ci varie entre 28 et 35 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le platine. Ces valeurs sont en général un peu plus faibles que notre résultat de 41 kJ.mol<sup>-1</sup>. Boudart et Hanson (1978) trouvent, pour leur part, une valeur beaucoup plus faible, de 7,5 kJ.mol<sup>-1</sup> avec un catalyseur Pt/SiO<sub>2</sub>. Ceci laisserait supposer que l'étude en question a eu lieu en régime de diffusion<sup>30</sup>.

**Tableau XXII :** énergie d'activation et ordres de réaction pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène par des catalyseurs à base de Pd ou Pt, tels que rapportés dans la littérature.

Catalyseur	Domaine expérimental	Ordre de la réaction vis à vis de		Energie d'activation [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Référence	
		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			
Pt (111)	10 <sup>-4</sup> à 10 <sup>-1</sup> Pa de H <sub>2</sub> , 120 à 153 K			12,2	Ogle et White, 1984	
Pt (111)	Excès O <sub>2</sub> , 180 K			35	Cité par Ertl, 1984	
Pt/SiO <sub>2</sub>	Pression atmosphérique, 273 à 373 K	Excès H <sub>2</sub>	0	1	14,2	Boudart et Hanson, 1978
		Excès O <sub>2</sub>	1	0	7,5	
Fil de platine	P <sub>O<sub>2</sub></sub> + P <sub>H<sub>2</sub></sub> ≈ 10 kPa, 300 à 500 K			30	Zhdanov, 1993	
Platine	7 à 100 kPa, 323 à 453 K	Excès H <sub>2</sub>	0	1	28	Cité par Boreskov, 1982
		Excès O <sub>2</sub> stœchiométrie	1	0		
Pt/SiO <sub>2</sub>	252 à 293 K	Excès H <sub>2</sub>	0	1	32,6	Cité par Boreskov, 1982
		Excès O <sub>2</sub>	1	0		
Platine	Pression atmosphérique, 1% O <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> , 453 K			46	Cité par Boreskov, 1982	
Palladium	Pression atmosphérique, 1% O <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> , 453 K			46,9	Cité par Boreskov, 1982	
Pd-Ag <sub>0</sub> à 60%	Excès O <sub>2</sub> , 353 à 723 K			38	Cité par Allison et Bond, 1972	
Pd/ThO <sub>2</sub> et Pd/zéolite	Pression atmosphérique, 0,1 à 2% H <sub>2</sub> dans l'air, 300 à 625 K	0,2 à 1	0	13 à 53	Jones et Nevell, 1990	
Pd (111)	Pression < 10 <sup>-2</sup> Pa, 350 à 700 K			30	Engel et Kuipers, 1979	

Pour le palladium, en excès d'oxygène, Allison et Bond (1972) rapportent une énergie d'activation de 38 kJ.mol<sup>-1</sup>, proche de nos 36 kJ.mol<sup>-1</sup>. Jones et Nevell (1990) ont étudié l'oxydation de l'hydrogène, par le palladium supporté sur thorine ou zéolite, en excès

<sup>30</sup> Comme expliqué plus loin dans le texte, la présence de gradients de diffusion dans le réacteur catalytique peut considérablement diminuer l'énergie d'activation apparente (Villermaux, 1993 ; Le Page, 1987).

d'oxygène et à pression atmosphérique. Ces auteurs rapportent une énergie d'activation de  $13 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , constante lorsque la mesure est effectuée dans un réacteur fermé et agité. En revanche, avec un réacteur dynamique, proche de celui que nous avons utilisé, ils trouvent une énergie d'activation qui varie entre 23 et  $53 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en fonction de la fraction molaire d'hydrogène (comprise entre 0,1 et 0,5 %). Nous avons personnellement vérifié, pour chacun de nos catalyseurs, que l'énergie d'activation ne variait pas (à l'erreur de mesure près, inférieure à  $3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) avec la concentration d'hydrogène. Ce résultat est illustré dans le Tableau XXIII, qui rapporte l'énergie d'activation de la réaction en fonction de la concentration en hydrogène pour le catalyseur  $\text{Pd}_{0,92\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Tableau XXIII** : énergie d'activation vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène en excès d'oxygène pour le catalyseur  $\text{Pd}_{0,92\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , en fonction de la concentration en hydrogène.

Concentration en hydrogène [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]	Fraction molaire d'hydrogène [%]	Energie d'activation [ $\text{kJ.mol}^{-1}$ ]
0,03	0,09	37,9
0,09	0,28	35,9
0,13	0,40	35,3
0,16	0,49	36,2

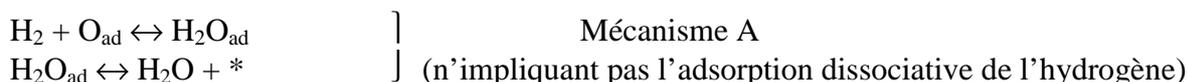
Remarquons que la présence d'éventuels gradients de diffusion dans le réacteur catalytique peut considérablement fausser la mesure de l'énergie d'activation. Ainsi, une limitation de la cinétique par diffusion interne conduira à une énergie d'activation apparente valant environ la moitié de l'énergie d'activation réelle, et la présence de gradients externes conduira à une valeur proche de zéro (Villermaux, 1993 ; Le Page, 1987).

De nombreux auteurs expliquent la disparité de ces résultats par le fait que la cinétique de la réaction dépend fortement de l'état d'oxydation de la surface métallique, et donc des conditions expérimentales et des propriétés d'oxydation de cette surface, qui peuvent varier avec "l'histoire" du catalyseur, son traitement d'activation ou la nature de son support. Cela vaut aussi bien pour les catalyseurs à base de platine (Boudart, 1978 ; Boreskov, 1982 ; Jones, 1990) que pour ceux à base de palladium (Engel, 1979 ; Jones, 1990). Ainsi, pour des catalyseurs  $\text{Pt/SiO}_2$ , Boudart et Hanson (1978) rapportent qu'en excès d'oxygène la cinétique de la réaction est insensible à la structure du catalyseur, alors qu'en excès d'hydrogène ils trouvent le résultat inverse. Ils en concluent, qu'en milieu fortement oxydant la réaction se

déroule à la surface d'une couche d'oxyde qui "gomme" les disparités de structure des catalyseurs, alors qu'en milieu réducteur la réaction s'opère sur la surface métallique.

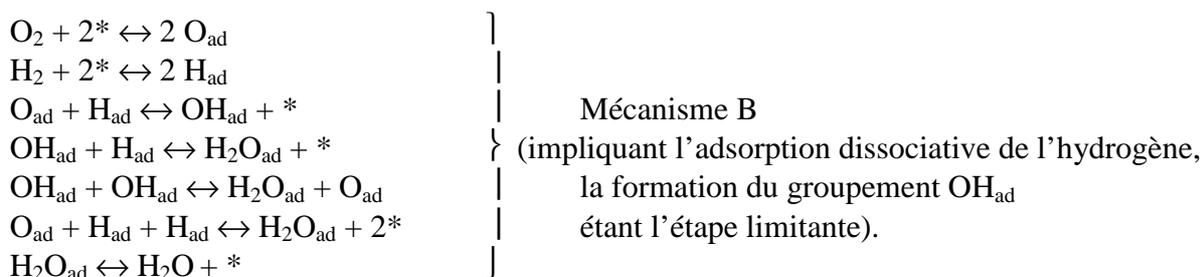
Deux mécanismes réactionnels sont mis en concurrence (Boudart, 1978 ; Boreskov, 1982 ; Yablonskii, 1991), la prédominance de l'un ou de l'autre des mécanismes dépendant de l'état d'oxydation de la surface catalytique.

Dans le cas d'une surface catalytique largement oxydée, un mécanisme réactionnel n'impliquant pas l'adsorption dissociative de l'hydrogène est invoqué par Engel et Kuipers (1979), Weissman-Wenocur et Spicer (1983), ou encore Jones et Nevell (1990), pour le palladium, et Boreskov (1982) ou Yablonskii *et al.* (1991), pour le platine :



où \* représente un site d'adsorption, H<sub>2</sub> une molécule d'hydrogène gazeuse ou faiblement adsorbée sur la couche d'oxyde, selon les auteurs, et les indices "ad" correspondent aux espèces adsorbées sur le métal. Ce mécanisme est proche de celui invoqué pour les nombreux oxydes qui catalysent la réaction d'oxydation de l'hydrogène, comme par exemple les oxydes métalliques, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, NiO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et TiO<sub>2</sub>, mais aussi les oxydes des terres rares comme La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CeO (Boreskov, 1982)

Dans les cas où une partie de la surface catalytique est métallique, un mécanisme impliquant l'adsorption dissociative de l'hydrogène est invoqué par Petersson *et al.* (1985), pour le palladium, et par Boreskov (1982), Hellsing *et al.* (1991) ou Yablonskii *et al.* (1991), pour le platine :



Selon Boreskov (1982), la combinaison des deux mécanismes permet d'expliquer certains phénomènes critiques observés pour la réaction, comme la présence de plusieurs régimes cinétiques stables (Boudart, 1978), ou celle d'un régime de réaction oscillant (Boudart, 1978 ou Zhdanov, 1993).

La comparaison (Tableau XX) des activités catalytiques mesurées et des activités catalytiques rapportées dans la littérature est assez délicate, car de nombreuses expériences ont été réalisées en présence d'un excès d'hydrogène (avec, pour application, l'élimination de l'oxygène dans l'hydrogène), ou encore à très basses pressions. Cependant, Boudart et Hanson (1978) rapportent à 70°C, pour un catalyseur Pt<sub>0,53%</sub> / SiO<sub>2</sub> à 62% de dispersion, une constante de vitesse  $k = 4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit environ dix fois plus faible que les  $39,2 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  trouvés pour notre catalyseur Pt<sub>1,78%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dans des conditions expérimentales pourtant similaires.

Les fortes différences d'activité entre nos catalyseurs au palladium et ceux contenant du platine semblent être dues aux propriétés de réductibilité différentes de ces deux métaux. Jones et Nevell (1990) rapportent que le platine oxydé est en général plus actif que le métal réduit. Cela ne semble pas le cas du palladium, puisque Engel et Kuipers (1979), ou Jones et Nevell (1990), rapportent que la réaction est inhibée par l'oxygène adsorbé. Dans des conditions très oxydantes, comme celles que nous avons choisies, le mécanisme réactionnel n'impliquant pas l'adsorption dissociative de l'hydrogène est probablement beaucoup moins rapide sur l'oxyde de palladium que sur l'oxyde de platine, du fait de la très grande affinité de l'hydrogène pour le palladium.

Enfin, comme nous le signalions déjà au paragraphe V.3.1 du Chapitre I, la vapeur d'eau produite par la réaction d'oxydation de l'hydrogène est connue pour inhiber la réaction, aussi bien sur des catalyseurs au platine supporté sur alumine (Boudart, 1978) ou non supportés (Acres, 1966), que sur des catalyseurs au palladium supportés (Jones, 1990). Cependant, une telle inhibition, qui serait plus importante pour le palladium que pour le platine, semble devoir être écartée dans notre cas, au vu des faibles taux de conversion mis en jeu (inférieur à 5%), et donc des faibles pressions partielles de vapeur d'eau présentes dans le réacteur. De plus, les différences d'activité des deux métaux impliquent une production de vapeur d'eau beaucoup plus faible pour les catalyseurs au palladium que pour les catalyseurs au platine.

### **V.3 Activité catalytique en convection naturelle**

#### **V.3.1 Introduction**

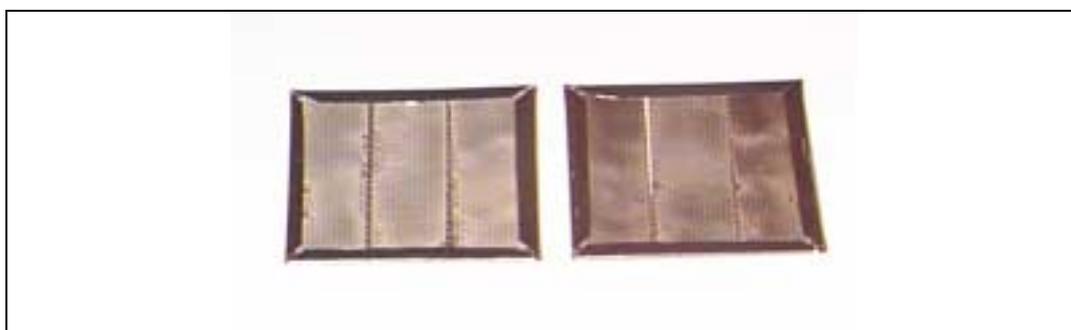
Nous avons testé nos catalyseurs dans une configuration représentative du fonctionnement des recombineurs, c'est-à-dire lorsqu'ils travaillent en convection naturelle et au sein d'un mélange contenant de fortes proportions d'hydrogène et de vapeur d'eau dans l'air. Ces expériences, sans aérosol sont réalisées sur l'installation H2-PAR décrite dans le premier Chapitre : un "mini-recombineur", dit porte-coupons, et contenant les éléments catalytiques, a été installé au milieu de l'enceinte en lieu et place du recombineur SIEMENS. Les résultats de ces expériences servent à prévoir la réponse du dispositif et de son instrumentation qui seront installés dans le réservoir de 10 m<sup>3</sup> simulant une enceinte de confinement lors de l'essai PHEBUS-FPT2, prévu en octobre 2000 (Sabroux, 1997).

Le programme PHEBUS-PF est un programme international ayant pour objectif d'améliorer les connaissances scientifiques sur la fusion du cœur et le comportement des produits de fission qui s'en dégageraient en situation d'accident grave dans un réacteur à eau sous pression (Schwarz, 1999). L'installation expérimentale PHEBUS-PF se compose, en particulier, d'un réservoir de 10 m<sup>3</sup> simulant l'enceinte de confinement d'un REP, réservoir dans lequel on étudie le comportement des produits de fission relâchés par un réacteur de type piscine, d'une puissance de 40 MW. La présence du "mini-recombineur" dans ce réservoir lors de l'essai FPT2 permettra de vérifier la capacité des éléments catalytiques à oxyder l'hydrogène dans l'atmosphère la plus représentative de celle existant dans l'enceinte de confinement d'un REP en cas d'accident grave. En particulier, les effets des radiations (jusqu'à 1 kGy.h<sup>-1</sup>) et des gaz de radiolyse (essentiellement O<sub>3</sub> et NO<sub>x</sub>, à hauteur de 100 ppm au maximum) qui n'ont pas été étudiés par ailleurs, pourront être pris en compte lors de cet essai.

### **V.3.2 Le dispositif expérimental**

Le porte-coupons utilisé est schématisé sur la Figure 48 : il comporte cinq cheminées de 30 × 30 mm de section, et de 164 mm de hauteur. Chaque cheminée contient, en général, une paire de coupons catalytiques provenant de l'un des quatre fournisseurs potentiels de recombineurs (SIEMENS, AECL<sup>31</sup>, NIS<sup>32</sup> et ELECTROWATT Eng.<sup>33</sup>), la dernière cheminée contenant notre paire de coupons "génériques", dits IPSN/IRC. Les coupons (30 mm de hauteur, 30 mm de profondeur, et de 0,1 à 8 mm d'épaisseur<sup>34</sup>) sont disposés verticalement au centre des cheminées. Cette disposition permet à chaque jeu de coupons de créer autour de lui son propre environnement thermohydraulique.

Nos coupons génériques (30 × 30 × 1 mm) ont été formés par compression à froid de poudre catalytique autour d'une grille en acier inoxydable, un cadre en acier inoxydable entourant le tout (Figure 47). Les deux poudres catalytiques utilisées font partie de celles caractérisées ci-dessus, l'une contient du palladium (Pd<sub>1,06%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'autre du platine (Pt<sub>0,93%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Figure 47** : photographie des coupons catalytiques "génériques", type IPSN/IRC (30 × 30 × 1 mm).

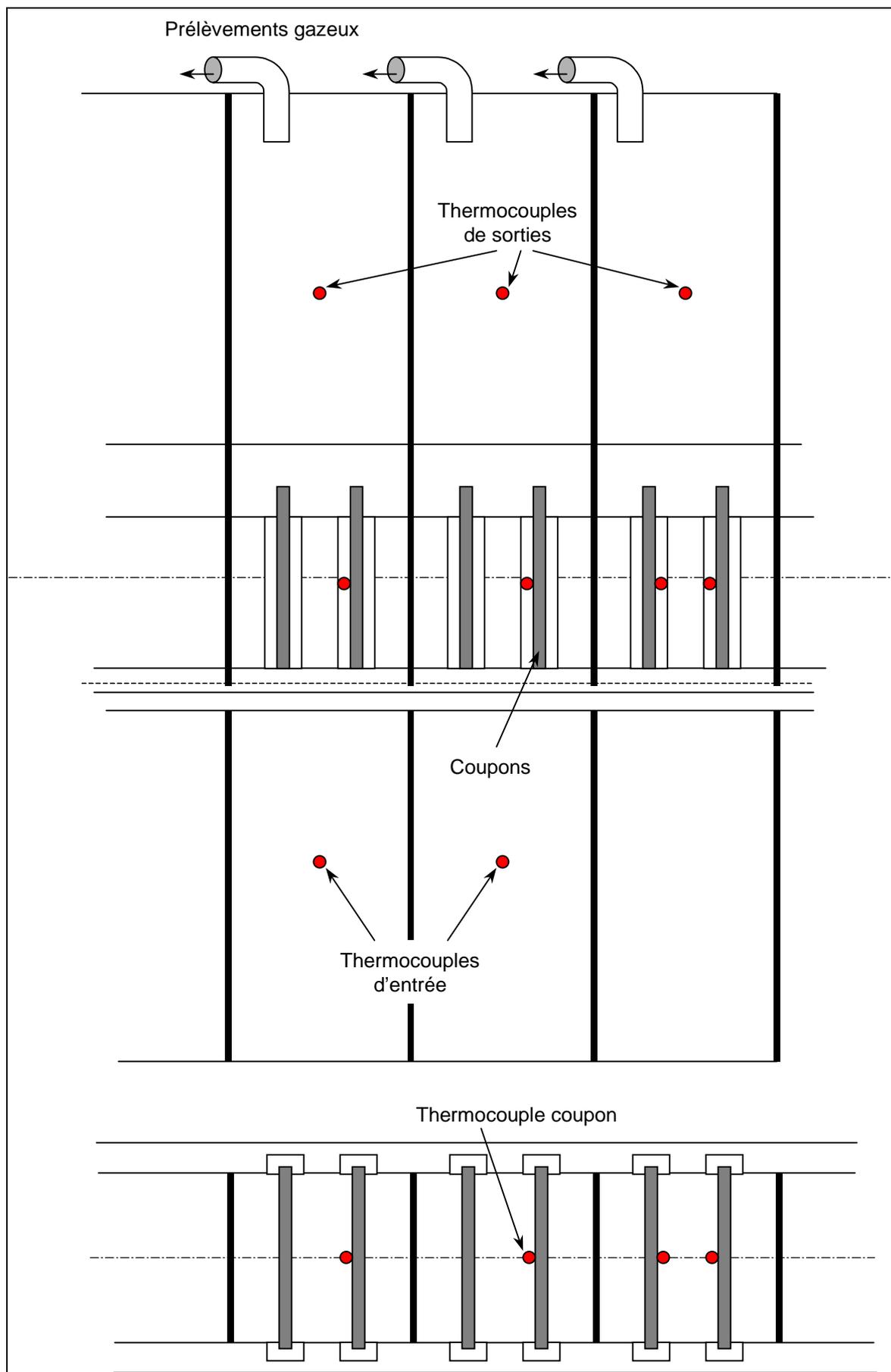
---

<sup>31</sup> Atomic Energy of Canada, Ltd

<sup>32</sup> Les coupons NIS (INGENIEURGESELLSCHAFT mbH) composés de billes ( $\varnothing = 4$  à 6 mm) contenues dans un panier, présentent une épaisseur de 8 mm ; aussi, pour la deuxième expérience (voir paragraphe V.3.3 ci-dessus), dont l'un des buts était de réduire les perturbations créées par le dispositif, un seul coupon a été utilisé.

<sup>33</sup> A notre connaissance, ELECTROWATT Eng. ne propose pas, à ce jour, un modèle commercial de son recombineur.

<sup>34</sup> En général, les coupons catalytiques font entre 1 et 2 mm d'épaisseur ; seuls ceux de SIEMENS sont un peu plus mince (0,1 mm) et ceux de NIS un peu plus épais (8 mm).



**Figure 48** : Schéma du porte-coupon et de son instrumentation (grandeur réelle).

L'instrumentation utilisée lors des expériences sert au diagnostic de fonctionnement de l'ensemble porte-coupons, mais ne joue aucun rôle dans un procédé lui-même totalement passif, les recombineurs n'ayant besoin d'aucune énergie extérieure pour fonctionner. Cette instrumentation, en partie schématisée sur la Figure 48, comprend :

- en entrée du porte-coupons, deux mesures de la concentration en hydrogène et deux mesures associées de température, communes aux cinq cheminées, et représentant les conditions ambiantes ;
- en sortie, une mesure de concentration en hydrogène et une mesure de température de gaz, pour chaque cheminée ;
- au niveau des coupons, une mesure de température au contact de la surface catalytique par type de coupon.

### **V.3.3 Résultats et interprétation**

#### *V.3.3.1 Résultats globaux*

Deux expériences (PHEB02 et PHEB03) ont eu lieu avec ce dispositif installé au centre de l'enceinte H2-PAR. La seconde a permis d'améliorer le dispositif expérimental en vue de l'essai PHEBUS-FPT2. Les conditions initiales de ces deux expériences sont énumérées dans le Tableau XXIV ; elles y sont comparées aux conditions trouvées lors de l'essai PHEBUS-FPT1, qui sert de référence pour ses caractéristiques très proches de celles attendues pour PHEBUS-FPT2.

**Tableau XXIV** : composition en pression partielle et température de l'atmosphère des expériences PHEBUS-FPT1, PHEB02 et PHEB03.

	T [°C]	P(H <sub>2</sub> O) [mbar]	P(N <sub>2</sub> ) [mbar]	P(O <sub>2</sub> ) [mbar]	P(H <sub>2</sub> ) [mbar]	Presion totale [mbar]
PHEBUS-FPT1	110	1048	1249	64	159	2520
PHEB02 (prévision)	90	700	171	43	86	1000
PHEB02 (réalisation)	88	655	208,6	55,4	81	1000
PHEB03 (prévision)	90	700	160	40	100	1000
PHEB03 (réalisation)	89,7	692	165,1	43,9	99	1000

L'enceinte H2-PAR ne permet pas de dépasser la pression atmosphérique. Aussi, lors de l'essai PHEB02, avons nous essayé d'obtenir un mélange stœchiométrique afin d'avoir la

meilleure réponse possible du "mini-recombineur". Lors de l'essai PHEB03, nous avons choisi de respecter le rapport en réactif de PHEBUS-FPT1 ( $H_2/O_2 = 2,5$ ). En effet, dans l'expérience PHEBUS-PF, la fraction molaire d'oxygène est artificiellement appauvrie pour des raisons de sécurité (mélange jamais combustible, même en cas de condensation de la vapeur d'eau jusqu'à la température ambiante).

Ces deux expériences ont permis de tester le dispositif expérimental qui sera utilisé lors de l'essai PHEBUS-FPT2. Les objectifs de ces tests étaient les suivants :

- vérifier les performances attendues du dispositif catalytique (en particulier le débit de gaz à travers le porte-coupons), et quantifier la consommation d'hydrogène ;
- s'assurer que les choix technologiques permettent un bon fonctionnement des coupons, et que l'instrumentation est suffisante pour déceler un empoisonnement éventuel au cours de l'essai PHEBUS-FPT2 ;
- quantifier les perturbations thermodynamiques induites par le porte-coupons, dans un volume comparable ( $7,6 \text{ m}^3$ ) à celui du réservoir PHEBUS-FPT2.

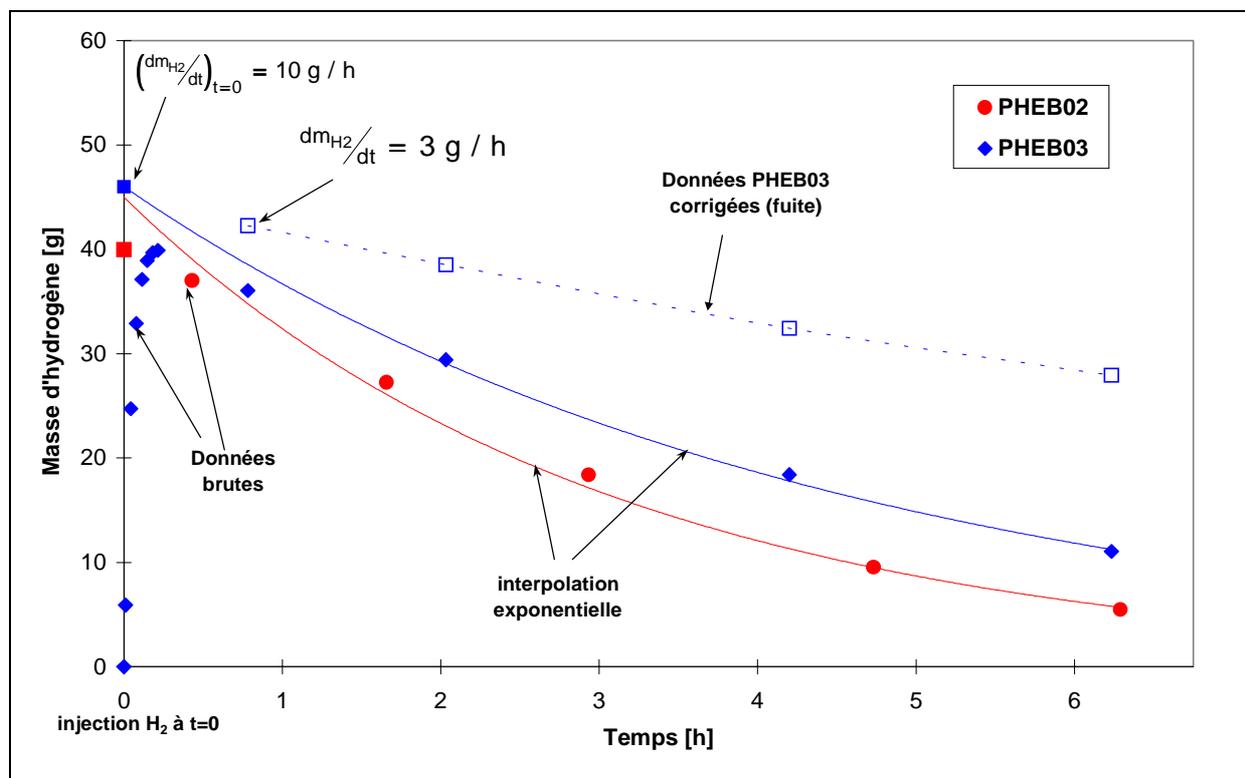


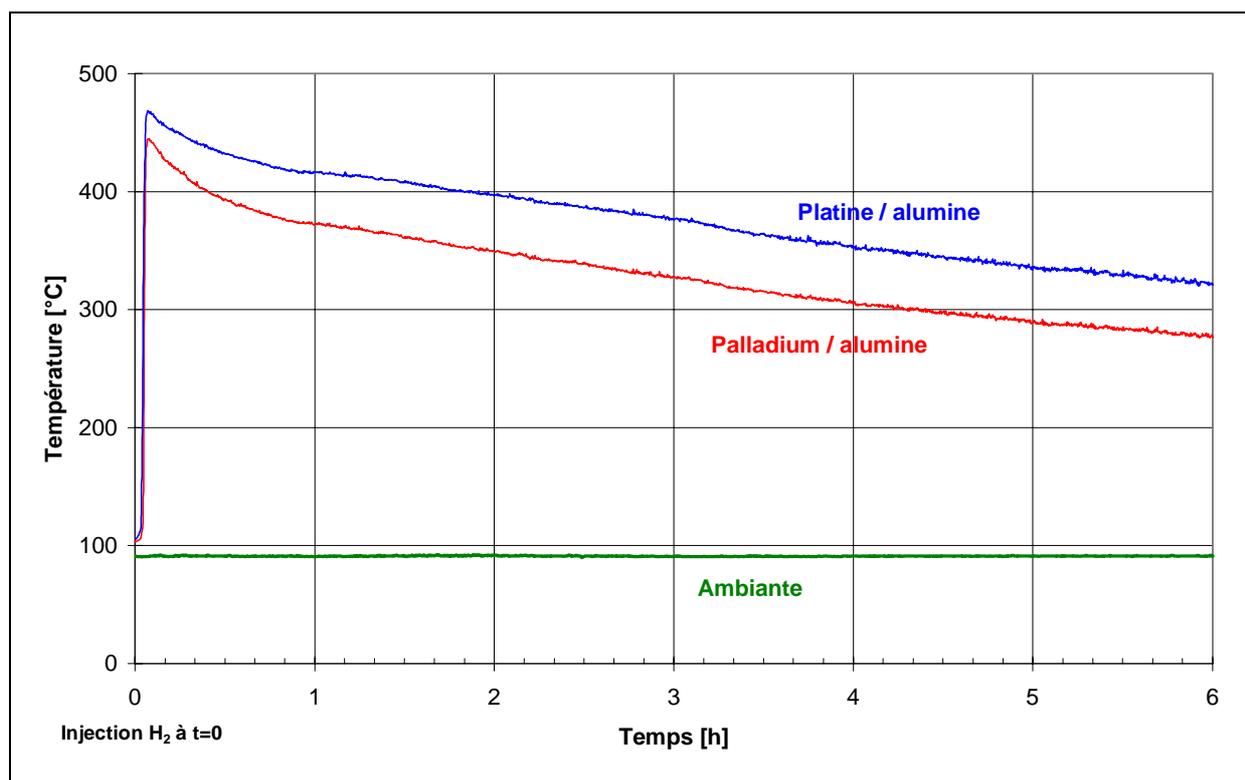
Figure 49 : bilan massique en hydrogène présent dans l'enceinte lors des expériences PHEB02 et PHEB03.

La Figure 49 représente le bilan massique en hydrogène présent dans l'enceinte, lors des deux expériences : il permet de connaître la vitesse globale de consommation d'hydrogène par le "mini-recombineur". Lors des expériences avec un recombineur classique, les fuites de gaz au niveau de l'enceinte H2-PAR sont négligeables devant la vitesse de consommation de l'hydrogène, mais cela n'est plus le cas lors de l'utilisation du "mini-recombineur". Les données corrigées, au moyen d'un bilan H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, sont illustrées sur la Figure 49 pour l'expérience PHEB03, au cours de laquelle une fuite importante a eu lieu pendant l'injection d'hydrogène (le volume libre de l'enceinte était trop petit pour accueillir la quantité d'hydrogène ajoutée lors de l'injection).

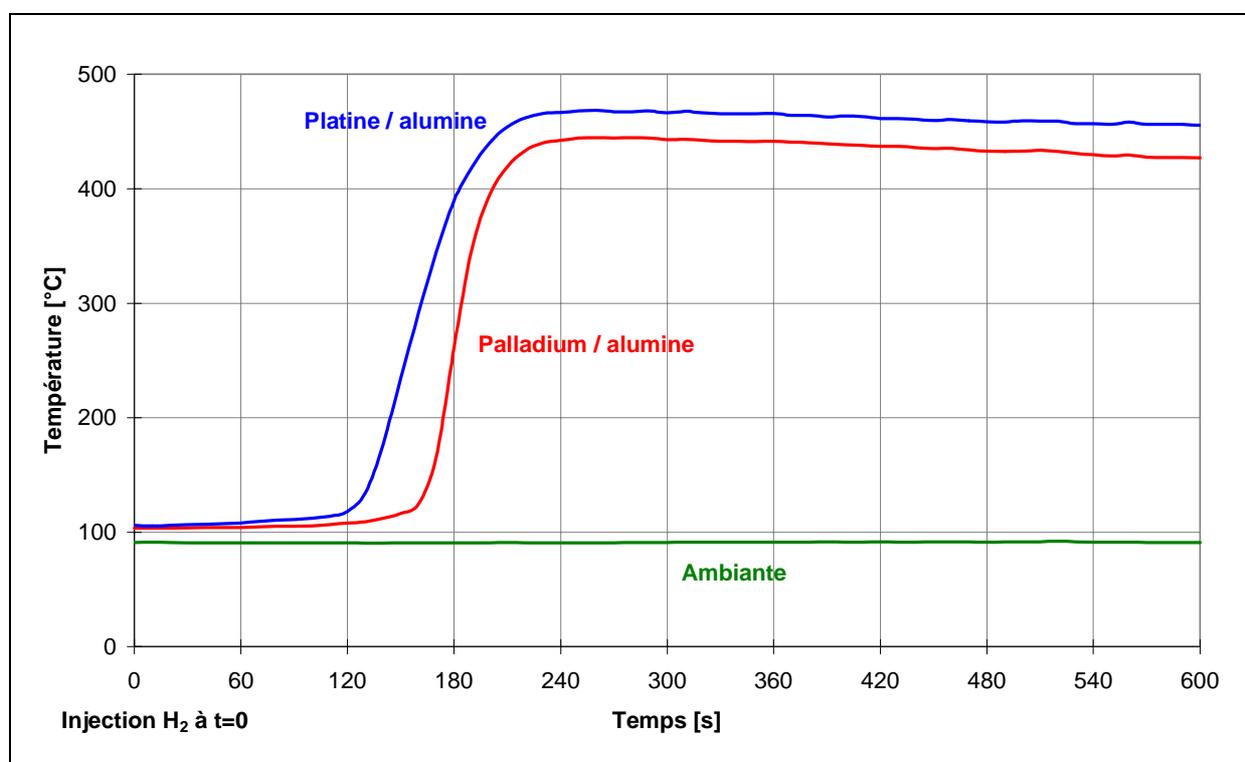
L'ensemble de ces résultats et leur interprétation ont été développés par ailleurs (Morfin, 1998 ; Rongier, 1998d ; Sabroux, 1998b). Ces résultats ont permis la validation d'une modélisation thermohydraulique multidimensionnelle du porte-coupons et l'extrapolation du fonctionnement du "mini-recombineur" aux conditions PHEBUS-FPT1 (Sabroux, 1998a), conditions qui sont proches de celles attendues lors de PHEBUS-FPT2. Cette extrapolation a permis de préciser la durée de la fenêtre d'exposition des coupons dans l'atmosphère du réservoir PHEBUS-FPT2 (le système est conçu pour pouvoir être introduit dans le réservoir, puis extrait et isolé de ce réservoir au bout d'un certain temps). En effet, l'essai PHEBUS-FPT2, étant essentiellement dédié à l'étude physico-chimique de l'iode et des produits de fission relâchés par la fusion d'une grappe de combustible, il importe que l'introduction d'un catalyseur à 600°C dans l'enceinte à 110°C perturbe de façon très limitée et quantifiable l'équilibre thermodynamique de cette enceinte.

### *V.3.3.2 Comparaison des réponses des catalyseurs à base de platine et de palladium*

Lors de l'expérience PHEB03, deux thermocouples, fixés par élasticité contre l'une des faces de chacun des coupons Pd<sub>1,06%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt<sub>0,93%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont permis de différencier le comportement des deux catalyseurs. Les Figures 50 et 51 représentent l'évolution des températures enregistrées en fonction du temps sur ces deux coupons. Le coupon au platine présente une température plus élevée, indiquant une activité catalytique supérieure.

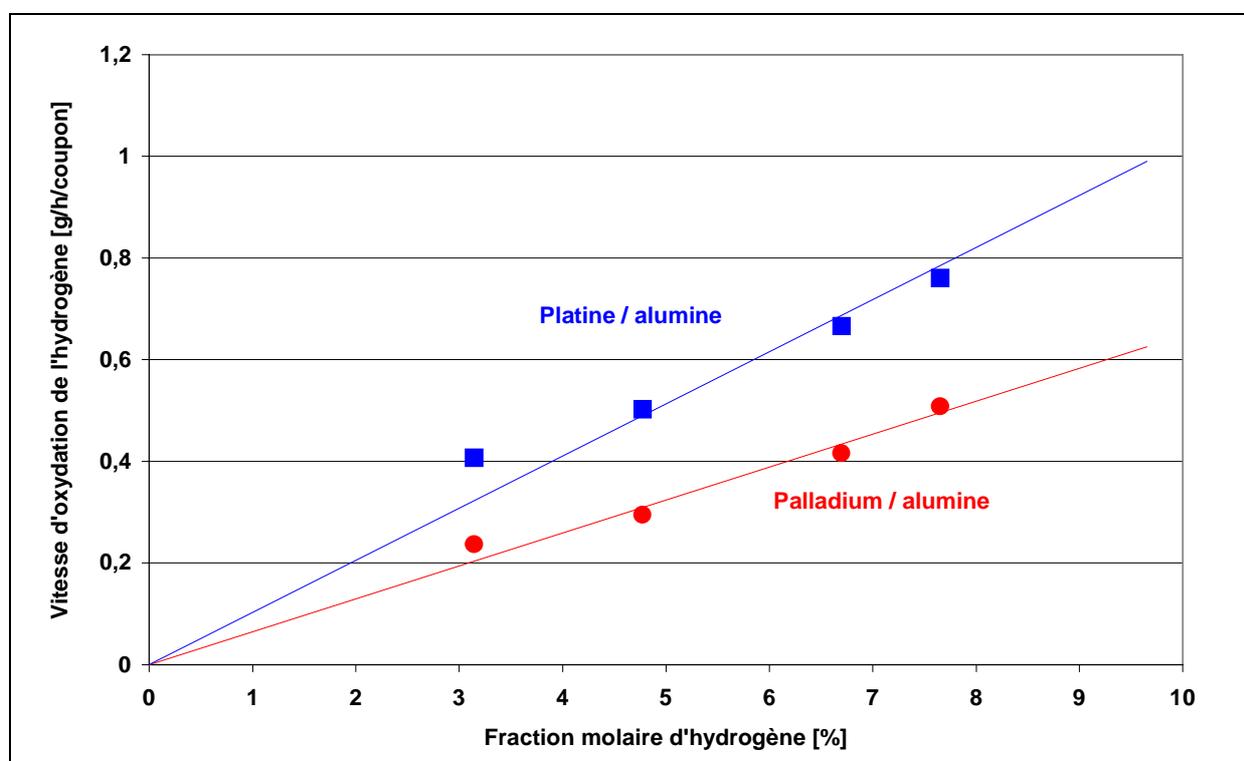


**Figure 50** : température des coupons  $\text{Pd}_{1,06\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt}_{0,93\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  lors de l'expérience PHEB03.



**Figure 51** : température des coupons  $\text{Pd}_{1,06\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt}_{0,93\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  lors des dix premières minutes de l'expérience PHEB03 (“zoom” sur la Figure précédente).

Nous avons essayé de quantifier cet écart d'activité à l'aide de la modélisation thermique développée dans l'Annexe 3. En dehors de la phase d'injection d'hydrogène, les coupons catalytiques se trouvent dans un quasi-équilibre thermique. Nous faisons alors un bilan thermique sur chaque coupon et obtenons un système d'équations dont la résolution permet de déterminer la vitesse d'oxydation de l'hydrogène pour chaque coupon. La résolution du système ( $15 \times 15$ ) a été réalisée pour quelques points de l'expérience PHEB03 à l'aide d'Excel<sup>®</sup>. Les résultats des calculs sont représentés sur la Figure 52 pour les deux coupons  $\text{Pd}_{1,06\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt}_{0,93\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ . Le coupon à base de platine montre un taux de réaction global 1,6 fois plus important que le coupon à base de palladium.



**Figure 52** : vitesse d'oxydation de l'hydrogène par les coupons  $\text{Pd}_{1,06\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt}_{0,93\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , d'après la modélisation thermique explicitée en Annexe 3 (expérience PHEB03).

Nous avons rapporté dans le Tableau XXV cette vitesse de réaction en termes d'activité<sup>35</sup>, telle que nous l'avons définie au paragraphe V.2.1. Nous trouvons globalement une activité cinq fois plus faible pour le catalyseur au palladium que pour celui au platine. Nous sommes néanmoins loin des écarts relevés sur le banc de test catalytique (facteur 300 à 400). En effet,

<sup>35</sup> L'activité du catalyseur a été définie comme le nombre de molécules d'hydrogène consommé (égal au nombre de molécules de vapeur d'eau produite) par unité de temps et par atome de métal de surface (valeur déterminée par microscopie électronique).

le “mini-recombineur” travaillant en régime cinétique de diffusion, l'activité mesurée est largement limitée par la diffusion externe des réactifs (ici l'oxygène<sup>36</sup>) vers le catalyseur, et cette limitation de l'activité apparente est d'autant plus importante que le catalyseur est actif. Notons, cependant, que les conditions expérimentales sont assez différentes : les températures sont plus élevées, et le mélange gazeux moins oxydant dans PHEB02 et PHEB03 que lors des expériences réalisées sur le banc de test. L'extrapolation au cas H2-PAR des activités observées sur le banc de test doivent donc être faite avec prudence. Il n'en reste pas moins que le régime de diffusion nivelle les caractéristiques intrinsèques des catalyseurs.

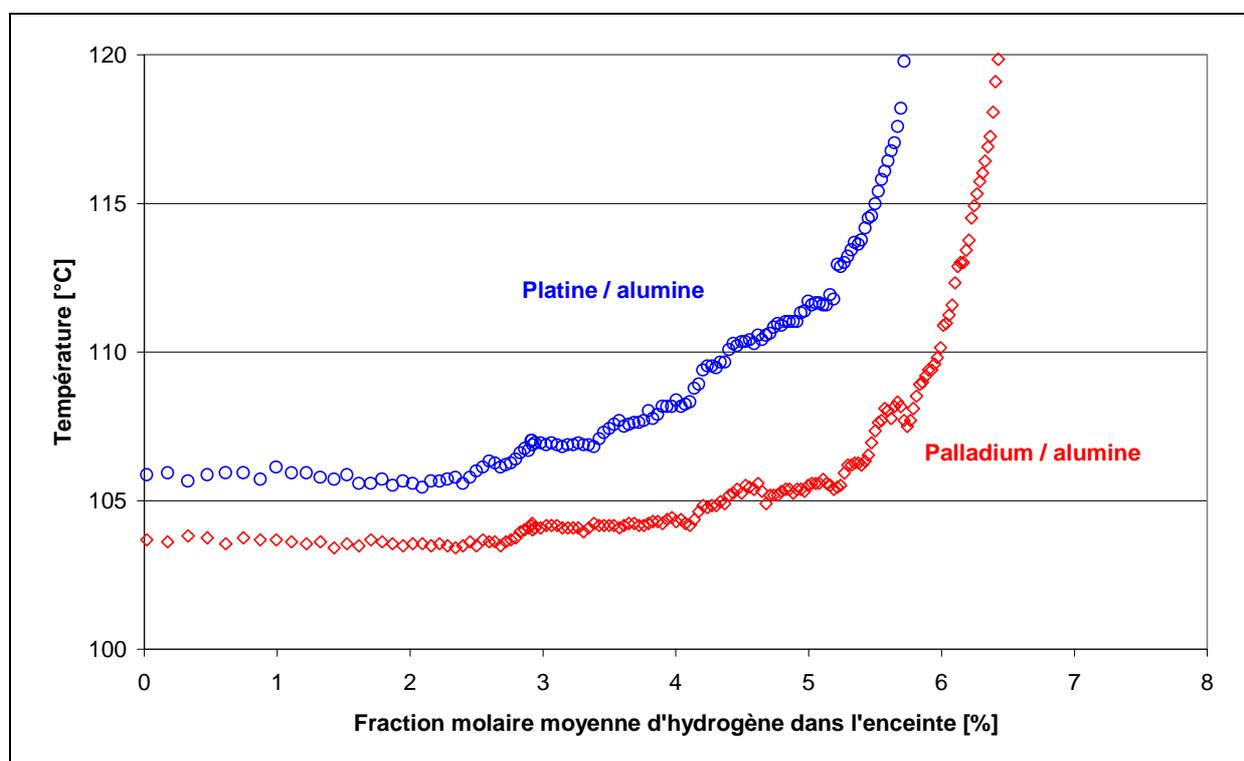
**Tableau XXV :** activité des catalyseurs Pd<sub>1,06%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt<sub>0,93%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de l'expérience PHEB03.

Fraction molaire d'hydrogène [%]	Coupon Pd <sub>1,06%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Coupon Pt <sub>0,93%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Température [°C]	Activité [s <sup>-1</sup> ]	Température [°C]	Activité [s <sup>-1</sup> ]
7,65	379	1,41	421	6,66
6,70	350	1,16	396	5,83
4,77	302	0,82	350	4,40
3,14	275	0,66	320	3,56

Le démarrage de la réaction catalytique est illustré, pour les deux coupons, sur la Figure 53 qui représente la température du coupon en fonction de la fraction molaire moyenne d'hydrogène présente dans l'enceinte pendant l'injection. Cette dernière valeur ne correspond probablement pas exactement à la concentration d'hydrogène en contact avec les coupons : celle-ci est difficile à estimer pendant l'injection, faute de moyens de mesure en continu de l'hydrogène lors de l'expérience PHEB03. Cependant, nous pouvons supposer que les deux coupons sont en contact avec un mélange identique, ce qui justifie une comparaison au moins qualitative.

<sup>36</sup> En régime de diffusion, le rapport des réactifs ( $P_{H_2}/P_{O_2}$ ) au niveau du catalyseur ne correspond pas à celui de l'atmosphère ambiante. Pour trouver le premier rapport il faut multiplier le dernier par le rapport des coefficients de diffusion (3,56 pour  $D_{H_2}/D_{O_2}$  à 0°C). Ainsi, bien que nous soyons en déficit d'hydrogène en entrée de réacteur, nous sommes en déficit d'oxygène au niveau du catalyseur pendant la majorité de l'expérience PHEB03. En fait, seules les fuites de réactifs au niveau de l'enceinte (entrée d'air et sortie d'hydrogène) permettent de passer d'un régime de diffusion limité par l'oxygène à un régime de diffusion limité par l'hydrogène. Ce changement de régime limitant est illustré par la non linéarité du dernier point de mesure de vitesse de réaction en fonction de la concentration d'hydrogène, tel qu'on peut l'observer sur la Figure 52.

Les deux coupons démarrent pratiquement en même temps (entre 2,5% et 3% d'hydrogène) : le coupon comportant du platine se distingue par un démarrage plus rapide, en accord avec les activités plus importantes mesurées à l'équilibre et à faible concentration d'hydrogène (paragraphe V.2.1) pour ce catalyseur. L'équilibre thermique (température maximum) est atteint en même temps pour les deux coupons catalytiques, soit environ 4 minutes après le début de l'injection (cf. Figure 51). Nous avons alors dans l'enceinte environ 7,5% d'hydrogène en moyenne, ce qui ne correspond pas au maximum de la fraction molaire d'hydrogène ( $\approx 10\%$ ). Cependant, nous sommes à l'activité catalytique maximale, car celle-ci est alors limitée par la diffusion de l'oxygène, dont la concentration ne varie qu'avec sa consommation par la réaction catalytique (en négligeant l'effet de dilution dû à l'injection d'hydrogène).



**Figure 53 :** température des coupons  $\text{Pd}_{1,06\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt}_{0,93\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la fraction molaire moyenne d'hydrogène présent dans l'enceinte pendant l'injection (expérience PHEB03).

Le démarrage est une phase critique du fonctionnement des recombineurs : en effet, plus ceux-ci démarrent à basse teneur en hydrogène, et plus la marge de sécurité avant la formation éventuelle d'un mélange inflammable est importante. SIEMENS justifie notamment la présence de palladium sur une petite bande de 20 mm (dite bande "starter") située à la base de

ses éléments catalytiques, par la capacité de ce métal de démarrer la réaction à plus basse température (et pour de plus faibles concentrations d'hydrogène) que le platine utilisé sur le reste de la plaque catalytique. Cela ne semble pas être confirmé par nos résultats expérimentaux. Toutefois, l'étude du démarrage de la réaction est délicate dans nos expériences, pour lesquelles l'injection d'hydrogène est très rapide. De plus, il faut entendre par "basse température" pas plus de 30 à 40°C, ce qui ne correspond pas aux 90°C de notre température d'essai.

## **VI Conclusion**

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de disposer des activités de références de catalyseurs génériques qui seront utilisés, soit sur le banc de test catalytique en présence d'un poison potentiel représentatif, soit lors de l'expérience PHEBUS-FPT2 représentative d'un accident grave.

Globalement nos catalyseurs comportant du platine (supporté sur alumine) sont beaucoup plus actifs vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène que ceux comportant du palladium. On notera que les catalyseurs bimétalliques Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possèdent aussi une activité relativement importante par rapport aux catalyseurs à base de palladium pur, et ceci malgré une surface probablement très enrichie en palladium (Rousset, 1996).

Cependant, cette différence d'activité est largement limitée dans le cas du recombineur catalytique qui travaille essentiellement en régime de diffusion.

## **Chapitre III**

### **Empoisonnement des catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène** **par l'iode et ses composés**



## **I Introduction**

Comme nous l'avons déjà souligné, l'empoisonnement des catalyseurs incorporés dans les recombineurs d'oxydation de l'hydrogène implique, pour le poison potentiel, le passage préalable en phase gazeuse. Or, parmi les poisons potentiels du catalyseur et dans les conditions thermodynamiques de l'enceinte de confinement lors d'un accident grave, seul l'iode est naturellement présent à l'état gazeux. Il se présente soit sous la forme moléculaire du di-iode ( $I_2$ ), soit en tant qu'iodure de méthyle ( $ICH_3$ ), composé organique formé par interaction de l'iode moléculaire avec les peintures utilisées comme revêtement des parois internes de l'enceinte de confinement (Marchand, 1997).

Aussi, l'influence de ces gaz sur l'activité des recombineurs catalytiques a-t-elle fait l'objet d'expériences où il apparaît que l'iode gazeux est effectivement un poison (Dewit, 1997). Cependant, sa toxicité n'est observable que pour des concentrations bien supérieures à celles attendues dans l'enceinte de confinement d'un réacteur en cas d'accident, même "hors dimensionnement" (Dewit, 1997 ; Studer, 1999).

Dans l'atmosphère H2-PAR, supposée reproduire celle d'un accident grave, l'iode est l'élément le moins bien maîtrisé, y compris lorsqu'il se trouve sous forme de particules (l'iode gazeux n'est pas analysé sur H2-PAR). Aussi, dans ce qui suit, avons nous directement étudié quelques interactions de l'iode et de ses composés avec les catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène. Nous avons donc essayé d'approcher les conditions thermodynamiques réelles d'un empoisonnement du catalyseur en cas d'accident grave, notamment en utilisant divers précurseurs des vapeurs pouvant interagir avec ce catalyseur. Ce sera de l'iode moléculaire gazeux ainsi que des formes solides des composés de l'iode présentes dans les particules de l'aérosol à la suite d'un accident. Enfin, les concentrations de poison ont été volontairement exagérées afin de pouvoir mesurer un éventuel empoisonnement, qui d'après les résultats H2-PAR (*cf.* Chapitre I), n'apparaît pas quantifiable dans le domaine des concentrations jusqu'alors utilisées.

## **II Empoisonnement par l'iode préalablement déposé en phase liquide**

### **II.1 Introduction**

Lors de cette première étape, nous avons “artificiellement” empoisonné, par imprégnation d'iode en phase liquide, des catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous avons déjà mis en œuvre cette technique, largement utilisée dans les laboratoires spécialisés (Maxted, 1951 ; Maurel, 1978), lors d'une étude précédente relative à l'empoisonnement par le tellure d'un catalyseur Pd/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Morfin, 1996). La détermination de l'activité des différents catalyseurs empoisonnés permet de comparer l'affinité relative de l'iode pour le platine et le palladium, mais aussi pour l'alumine qui sert de support aux catalyseurs utilisés. Enfin, nos résultats seront analysés à la lumière de la théorie formulée par Joyner et Pendry (1988). La méthode d'empoisonnement retenue (solide-liquide) n'étant pas représentative du cas réel (solide-vapeur), nous n'avons pas effectué d'étude exhaustive basée sur ce mode d'empoisonnement. Cette première partie ne sert donc que d'introduction à l'étude de l'empoisonnement par l'iode de quelques catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène.

### **II.2 Protocole expérimental**

#### ***II.2.1 Imprégnation des échantillons***

Pour réaliser les empoisonnements, nous avons utilisé une solution titrée à 214,5 mg/l d'iode dans de l'éthanol. Cette solution a été obtenue par dissolution de paillettes d'iode (iode bisublimé 99,8 % R.P. Normapur<sup>TM</sup> de PROLABO) dans de l'éthanol absolu (99,9 % R.P. Normapur<sup>TM</sup> de PROLABO).

Pour chaque imprégnation, une quantité adéquate de solution iodée à 214,5 mg/l est diluée dans de l'éthanol absolu afin d'obtenir approximativement 50 ml de solution. Environ 200 mg de catalyseur neuf sont alors ajoutés à cette solution. Le tout est agité à température ambiante pendant 72 heures. L'éthanol s'évapore, et le catalyseur reste imprégné par l'iode contenu dans la solution d'éthanol, probablement sous forme I<sub>2</sub> ou I<sub>4</sub> (Pascal, 1960). En général, après 5 heures d'évaporation, il ne reste plus de phase liquide apparente dans le mélange.

Trois échantillons de catalyseur à base de platine et trois échantillons de catalyseur à base de palladium ont été empoisonnés de cette façon avec différentes quantités d'iode. La quantité d'iode utilisé lors de chaque empoisonnement est rapportée, soit à la concentration massique d'iode dans l'échantillon catalytique, soit au rapport  $N_I / N_M^{\text{surf}}$ , où  $N_I$  représente le nombre d'atomes d'iode utilisés, et  $N_M^{\text{surf}}$  le nombre d'atomes de métal précieux présents en surface du catalyseur.  $N_M^{\text{surf}}$  est calculé à partir de la taille des particules métalliques déterminée en microscopie électronique (*cf.* Chapitre II). Par la suite, nous appellerons le rapport  $N_I / N_M^{\text{surf}}$  le nombre de monocouches d'iode présentes dans l'échantillon catalytique. Pour préparer nos échantillons catalytiques iodés, nous avons utilisé les catalyseurs Pd<sub>0,92%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt<sub>1,78%</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces deux catalyseurs ont été retenus car ils possèdent à peu près la même surface métallique spécifique (2,0 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de catalyseur). Le Tableau XXVI rassemble les caractéristiques de l'ensemble des échantillons empoisonnés.

**Tableau XXVI** : quantité d'iode présente dans les échantillons catalytiques empoisonnés en phase liquide.

Catalyseur utilisé	Concentration massique en iode [%]	Monocouches d'iode ( $N_I / N_M^{\text{surf}}$ )
Pd <sub>0,92%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,6	82*
Pd <sub>0,92%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08	4,90
Pd <sub>0,92%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05	1,64
Pt <sub>1,78%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,04	2,03
Pt <sub>1,78%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	0,99
Pt <sub>1,78%</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	0,40

\* Rappelons que, pour ces deux catalyseurs, la surface métallique ne représente que 0,65% de la surface spécifique totale (métal + support), et que les 82 monocouches d'iode telles que nous les avons définies représentent 53% de cette surface spécifique totale.

Nous remarquons que, n'ayant pas caractérisé nos échantillons au moyen d'une technique physique, nous ne sommes pas capables de distinguer la quantité d'iode effectivement déposée sur la phase métallique de celle se trouvant éventuellement sur le support.

### **II.2.2 Mode opératoire**

Pour mesurer la réactivité des catalyseurs empoisonnés selon la procédure décrite ci-dessus, nous avons introduit environ 100 mg de poudre catalytique imprégnée dans le réacteur du

banc de test décrit au Chapitre II. Afin d'éliminer d'éventuels résidus d'éthanol, le catalyseur imprégné est séché une heure à 120°C sous air sec à un débit de 100 ml/min. Nous n'avons pas procédé à un séchage plus poussé des catalyseurs imprégnés (séchage sous vide à plus haute température), ceci afin d'éviter la désorption éventuelle de tout ou partie de l'iode, qui reste relativement volatil. On notera que nous n'avons jamais enregistré d'élévation de température du réacteur catalytique pendant cette phase de séchage, élévation qui trahirait une oxydation exothermique d'éventuels résidus d'éthanol.

Après séchage du catalyseur, le réacteur est porté à la température désirée, puis le mélange réactionnel gazeux est introduit. Avant toute mesure de réactivité, nous laissons le système s'équilibrer pendant une heure. De même, lors de cette phase de mise en équilibre, nous n'avons pas constaté de perte d'efficacité progressive du catalyseur, qui pourrait être attribuée au *cockage* du catalyseur par l'oxydation d'éventuels résidus d'éthanol. On supposera donc par la suite que nous n'avons pas de résidu d'éthanol qui pourraient interférer avec les mesures de réactivité réalisées.

## **II.3 Résultats et interprétation**

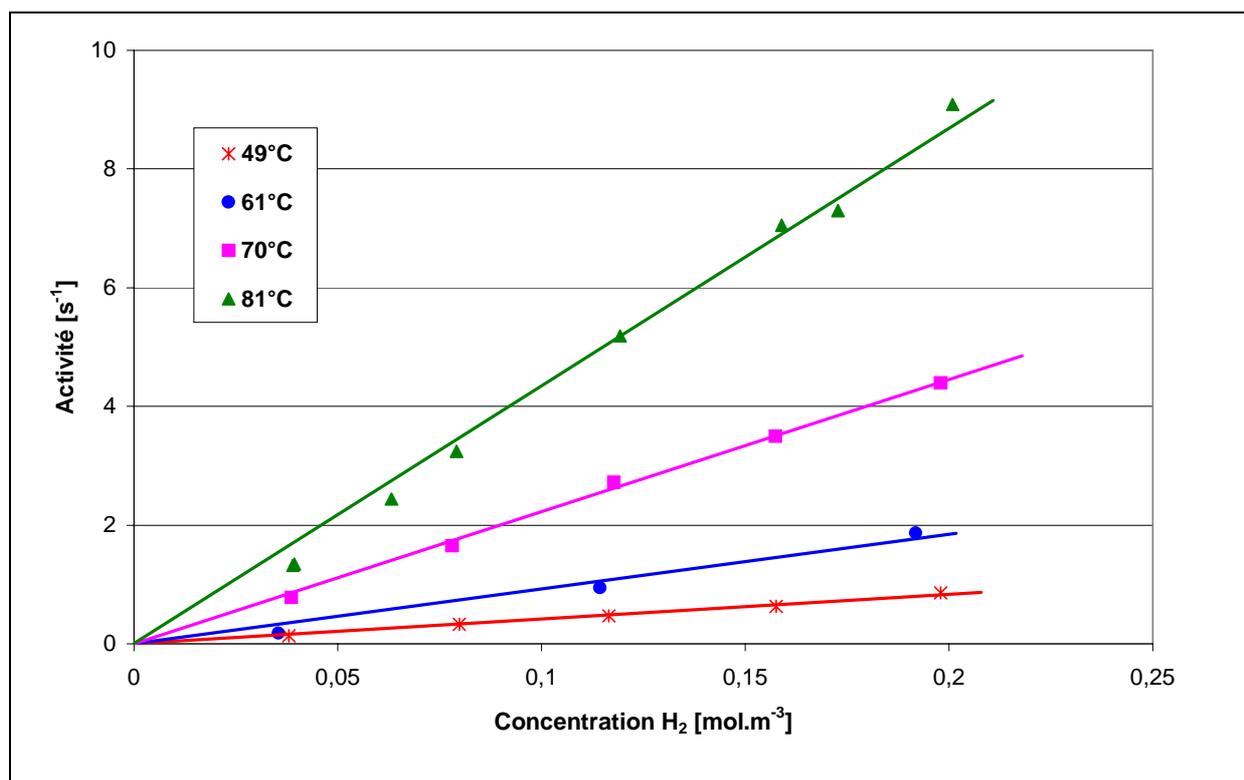
### **II.3.1 Résultats expérimentaux**

Nous avons effectué une étude complète de l'activité catalytique (vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène) de quelques échantillons empoisonnés, sur les domaines de température et de concentration d'hydrogène déjà explorés (*cf.* Chapitre II) pour les échantillons de référence ( $\text{Pd}_{0,92\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt}_{1,78\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La Figure 54 représente l'activité<sup>37</sup> de l'échantillon  $\text{Pt}_{1,78\%} \text{I}_{0,21\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la concentration d'hydrogène dans le mélange gazeux, pour des températures comprises entre 49 et 81 °C.

Pour cet échantillon, comme pour tous les autres, on conserve un ordre un vis-à-vis de l'hydrogène pour la réaction d'oxydation sur nos domaines expérimentaux. Pour ce catalyseur, qui contient une quantité d'iode équivalente à 0,4 monocouche du platine de surface, l'activité diminue, en moyenne, de 50% par rapport à l'activité du catalyseur de référence mesurée au Chapitre II.

---

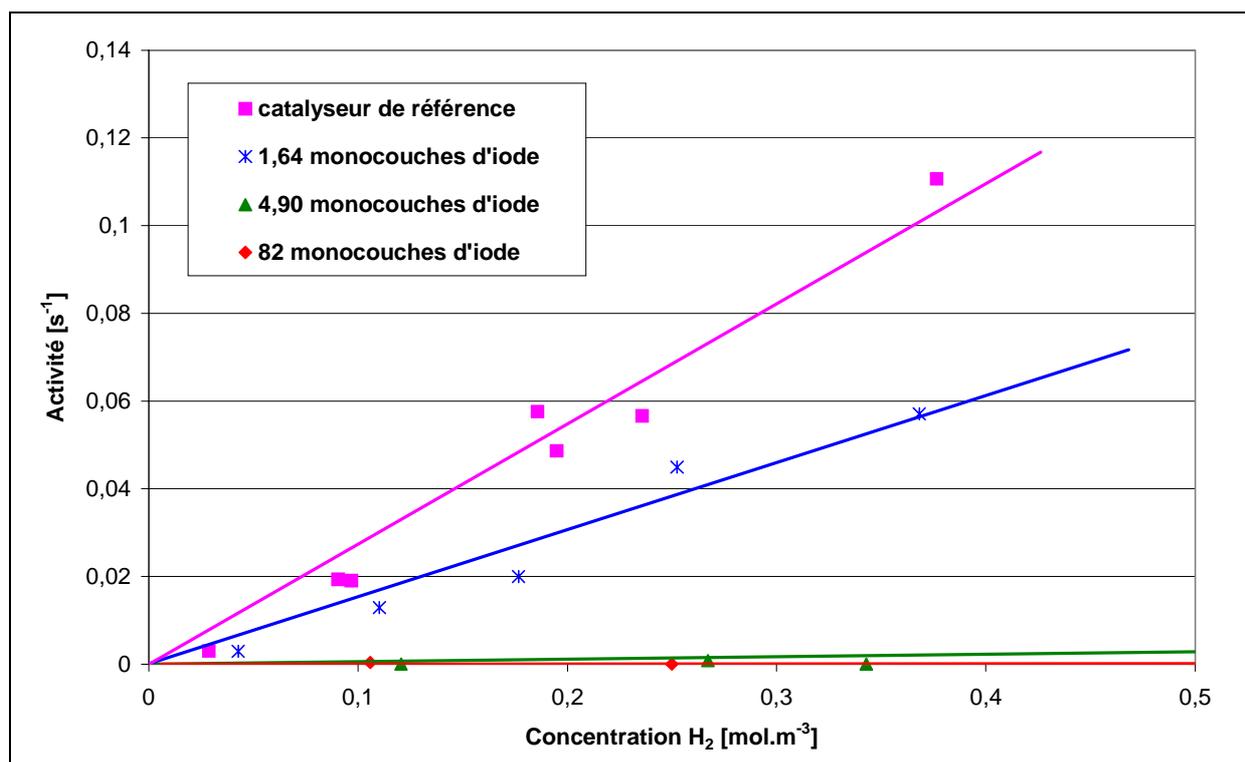
<sup>37</sup> Nous avons défini l'activité catalytique comme le nombre de molécules d'hydrogène consommées (égale au nombre de molécules de vapeur d'eau produites) par unité de temps et par atome de métal de surface (densité surfacique déterminée par microscopie électronique). Le nombre d'atomes de surface que nous avons utilisé correspond au catalyseur neuf.



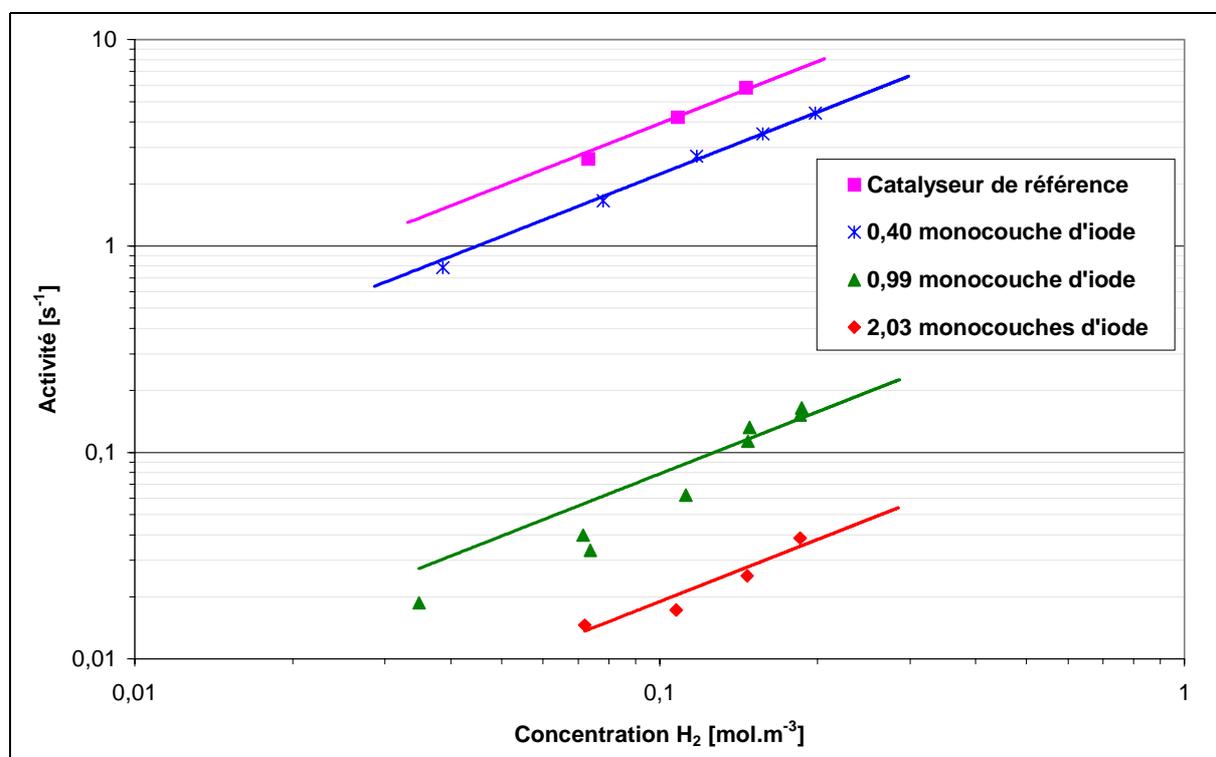
**Figure 54** : activité de l'échantillon  $\text{Pt}_{1,78\%} \text{I}_{0,21\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  (0,4 monocouche d'iode), pour diverses températures.

En ce qui concerne l'énergie d'activation de la réaction, celle-ci apparaît constante pour le catalyseur au palladium ( $\text{Pd}_{0,92\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ), quelle que soit la quantité d'iode présente dans l'échantillon catalytique. En effet, nous mesurons pour l'échantillon  $\text{Pd}_{0,92\%} \text{I}_{1,05\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  (1,64 monocouches d'iode) une énergie d'activation de  $36,3 \pm 5,8$  kJ/mol, comparable aux  $39,2 \pm 3,2$  kJ/mol trouvés pour l'échantillon de référence. Par contre, pour le catalyseur au platine ( $\text{Pt}_{1,78\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'énergie d'activation semble variable. En effet, nous trouvons pour les échantillons  $\text{Pt}_{1,78\%} \text{I}_{0,21\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  (0,4 monocouche d'iode) et  $\text{Pt}_{1,78\%} \text{I}_{0,51\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  (0,99 monocouche d'iode) des énergies d'activation respectivement de  $46 \pm 16$  kJ/mol et de  $31 \pm 4,5$  kJ/mol. Ces valeurs sont à comparer aux  $39,2 \pm 2,8$  kJ/mol du catalyseur non empoisonné. Remarquons cependant que les résultats relatifs aux catalyseurs empoisonnés sont plus dispersés que lorsqu'il s'agit de catalyseurs neufs. Cela peut être dû à la désorption d'une faible quantité d'iode lors de certaines expériences utilisant des échantillons iodés et, le cas échéant, à l'augmentation artificielle du taux de réaction mesuré.

La Figure 55 permet de comparer, pour les diverses quantités d'iode déposées, l'activité à 102°C des échantillons à base de catalyseur  $\text{Pd}_{0,92\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ . De même, les activités à 45°C des échantillons catalytiques iodés à base de  $\text{Pt}_{1,78\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  sont reportées sur la Figure 56.



**Figure 55** : activité à 102°C du catalyseur Pd<sub>0,92%</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour différentes quantités d'iode déposées.



**Figure 56** : activité à 70°C du catalyseur Pt<sub>1,78%</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour différentes quantités d'iode déposées.

Dans les deux cas, la perte d'activité catalytique est importante, et ce dès les faibles quantités d'iode déposé. Cependant, l'empoisonnement du catalyseur à base de platine est beaucoup plus sévère que celui du catalyseur à base de palladium. En effet, l'activité du catalyseur  $\text{Pt}_{1,78\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  diminue de 45 % pour une quantité d'iode équivalente à 0,4 monocouche de platine, alors que celle du catalyseur  $\text{Pd}_{0,92\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  diminue également de 45%, mais pour une quantité d'iode équivalente à 1,64 monocouches de palladium.

### **II.3.2 Discussion des résultats**

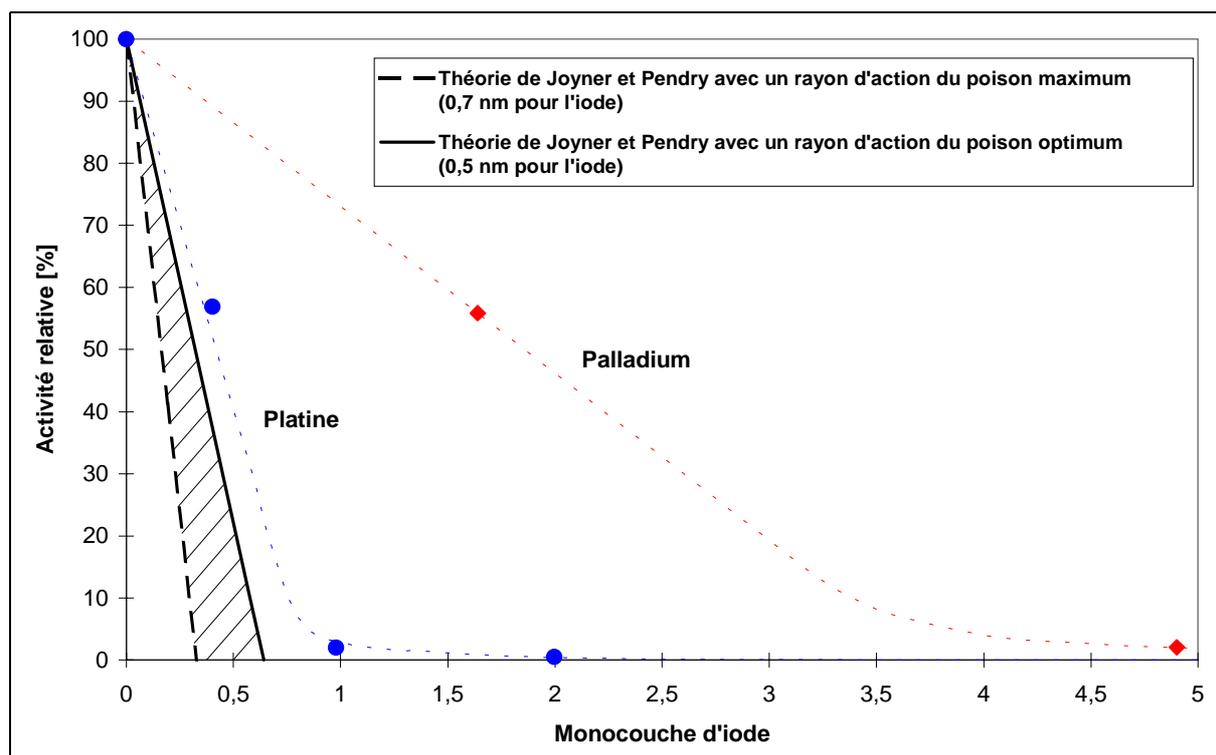
Dans ce qui suit, nous discutons nos résultats en les comparant à ceux d'une étude théorique réalisée par Joyner et Pendry (1988). Ces auteurs ont étudié, à l'aide de calculs portant sur la modification de la densité des états électroniques du niveau de Fermi du métal, l'influence d'une faible quantité de poison (ou de promoteur) fixée à la surface d'un catalyseur. Dans le cas d'un empoisonnement, ils relient la perte d'activité du catalyseur à une quantité minimale de poison nécessaire à cette dégradation, à l'aide de la formulation géométrique et linéaire suivante :

$$\text{Perte d'activité} [\%] = \frac{C_{\text{poison}} \cdot M_{\text{M}} \cdot \pi \cdot R^2}{W_{\text{M}} \cdot D \cdot M_{\text{poison}} \cdot a_{\text{M}}}$$

dans laquelle :

- $C_{\text{poison}}$  est la fraction molaire en poison [ppm],
- $M_{\text{M}}$  et  $M_{\text{poison}}$  sont respectivement les masses molaires du métal et du poison [kg/mol],
- $W_{\text{M}}$  est la fraction massique de métal déposé [%],
- $D$  est la dispersion du métal [%],
- $a_{\text{M}}$  est la surface d'un atome de métal [ $\text{\AA}^2$ ], et
- $R$  le rayon d'action du poison [ $\text{\AA}$ ].

Joyner et Pendry ont calculé, pour une soixantaine de poisons élémentaires, dont l'iode, les rayons d'action du poison. Les auteurs fournissent, en réalité, deux rayons d'action pour chaque poison élémentaire étudié : un rayon d'action dit optimum (5  $\text{\AA}$  pour l'iode), et un rayon d'action dit maximum (7  $\text{\AA}$  pour l'iode). **Remarquons que cette formulation suppose que l'intégralité du poison se trouve à la surface de la phase active**, et non sur le support, ce que nous n'avons pas vérifié. Nos résultats expérimentaux sont interprétés en utilisant l'équation de Joyner et Pendry et représentés sur la Figure 57.



**Figure 57** : comparaison de l'activité expérimentale des catalyseurs  $Pt_{1,78\%}/Al_2O_3$  et  $Pd_{0,92\%}/Al_2O_3$  empoisonnés par l'iode avec la formulation théorique de Joyner et Pendry (1988).

Les courbes en pointillé (tracées à titre indicatif) permettent de mieux visualiser la différence de réponse du platine et du palladium à un empoisonnement. La courbe théorique d'empoisonnement de Joyner et Pendry diffère légèrement d'un catalyseur à l'autre, en raison de la différence de l'aire occupée par les atomes de platine et de palladium (nous nous sommes servis de celles déjà utilisées dans le Chapitre II, soit  $8,07 \text{ \AA}^2$  par atome de platine et  $7,9 \text{ \AA}^2$  par atome de palladium). Cependant, la faiblesse de cette différence fait que les deux courbes sont confondues dans l'épaisseur du trait sur la figure.

Pour le catalyseur à base de platine, l'empoisonnement par l'iode est proche (un peu moins important, en réalité) de l'optimum calculé par Joyner et Pendry. Ceci laisse à penser que le poison sature d'abord la surface des particules de platine, très avide d'iode, et que pour les faibles quantités d'iode, cet élément se dépose très peu sur le support en alumine. Dans le cas du catalyseur à base de palladium, en revanche, l'empoisonnement est environ six fois moins important que les prévisions théoriques. Le fait qu'une quantité d'iode équivalente à 1,64 monocouches de palladium ne diminue que de 45 % l'activité catalytique laisse supposer que la majorité de l'iode se trouve sur le support plutôt que sur la phase active en palladium.

Caddock *et al.* (1989) ont tenté de vérifier expérimentalement la théorie de Joyner et Pendry pour la réaction d'hydrogénation du cyclohexène sur un catalyseur commercial Pd<sub>5%</sub>/charbon actif. Ils ont, pour cela, utilisé comme poisons le chlore, le soufre et l'iode, déposés sur le catalyseur soit par imprégnation soit par adsorption en phase liquide. Pour le chlore et le soufre, l'empoisonnement observé est moins important que ne le prévoit la théorie. Comme nous venons de le faire, les auteurs expliquent que, dans ce cas, le poison doit se trouver principalement sur le support plutôt que sur la surface métallique. En ce qui concerne l'empoisonnement par l'iode, les résultats expérimentaux sont au contraire en bon accord avec la théorie. Ce résultat peut paraître en contradiction avec nos propres observations sur le palladium. En fait, les supports sont différents : le charbon actif qui supporte le catalyseur de Caddock *et al.* (1989) est probablement moins avide d'iode que notre support alumine. De plus, les précurseurs utilisés pour l'empoisonnement du catalyseur sont différents : nous utilisons de l'iode minéral dissous dans de l'éthanol, alors que Caddock *et al.* utilisent une solution d'iodure de méthyle dans du méthanol. Or, en phase gazeuse, ICH<sub>3</sub> est beaucoup plus difficile à piéger que I<sub>2</sub>, notamment par les filtres en charbon actif utilisés par exemple dans l'industrie nucléaire (Marchand, 1997) ; il en est probablement de même en phase liquide. Caddock *et al.* (1989) soulignent d'ailleurs que la méthode utilisée pour empoisonner le catalyseur n'est pas sans effet sur le résultat. Le fait que, dans le cas du chlore, l'empoisonnement par adsorption soit plus efficace que celui par imprégnation renforce encore cette hypothèse.

### **II.3.3 Conclusion**

Cette étude préliminaire montre que l'iode a une affinité plus importante vis-à-vis du platine que du palladium, du moins pour nos catalyseurs supportés par l'alumine. Dans le cas du platine, de très faibles quantités d'iode (inférieures à la monocouche) empoisonnent totalement le catalyseur vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Par contre, l'activité du catalyseur à base de palladium est en partie préservée pour une quantité d'iode atteignant 3 monocouches. Cela est probablement dû à une affinité relative de l'iode pour l'alumine plus marquée que pour le palladium. Remarquons enfin que cette étude est effectuée sur un domaine de températures relativement bas par rapport au domaine de fonctionnement normal des recombineurs.

### **III Empoisonnement dynamique par l'iode en phase gazeuse**

#### **III.1 Introduction**

Dans une atmosphère accidentelle, l'iode se présente essentiellement sous forme d'iodures solides (CsI et AgI). Seule une petite partie est sous forme gazeuse, essentiellement sous forme de di-iode<sup>38</sup> (I<sub>2</sub>). Lors de l'expérience PHEBUS-FPT1 de simulation d'accident, cet iode volatil représentait environ 1% de la quantité totale d'iode présente dans l'enceinte de confinement, soit  $[I_2] = 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}$  ( $P_{I_2} = 3,0 \times 10^{-8} \text{ atm}$ ). A de telles concentrations, Dewit *et al.*(1997) et Studer *et al.* (1999) rapportent qu'il n'y a pas d'effet sur l'efficacité des recombineurs catalytiques. Sur H2-PAR, très peu d'iode est retrouvé sous forme d'iodure, l'essentiel de l'élément étant probablement émis sous forme gazeuse non analysée par le dispositif expérimental. Les 20 mg d'iode initialement présents dans la charge H2-PAR permettraient pourtant de parvenir à une concentration  $[I_2] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{-3}$ . Cependant, une grande partie de cet iode est probablement adsorbée sur les parois en acier de la platine horizontale, et sur le film en polyester qui assure le confinement de l'expérience. Mais, n'ayant pas de moyen d'analyse adéquat, nous ne pouvons pas déterminer la valeur réelle de cette concentration. Dans ce qui suit, nous avons donc étudié l'empoisonnement dynamique des catalyseurs génériques par I<sub>2</sub> gazeux, pour des concentrations supérieures à celles de l'atmosphère accidentelle. Expérimentalement, nous avons exploré les domaines thermodynamiques qui assurent le régime cinétique (*cf.* Chapitre II), ce qui correspond aux phases de démarrage du recombineur, ou encore de fin de la consommation d'hydrogène.

#### **III.2 Production de l'iode gazeux**

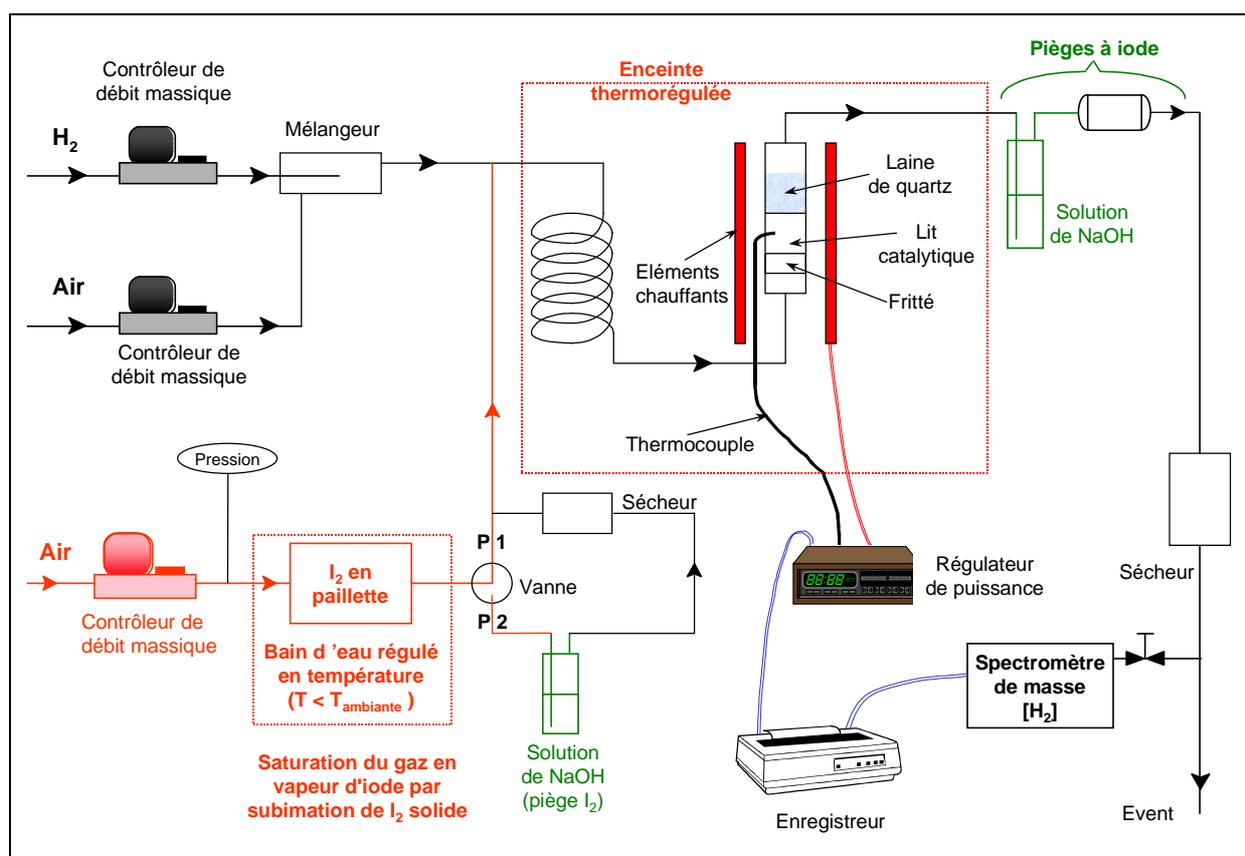
La production contrôlée d'iode gazeux fait appel soit au phénomène physique de sublimation de l'iode solide (liquéfaction à 114°C), soit à la réaction chimique d'oxydation d'iodures. Nous avons retenu la technique physique déjà éprouvée dans notre laboratoire (Fournier-Bidoz, 1998). Elle consiste à saturer un gaz vecteur par de l'iode moléculaire provenant de la sublimation de l'iode solide à température régulée. La description du dispositif utilisé, et sa qualification, sont expliqués dans l'Annexe 4.

---

<sup>38</sup> Comme nous l'avons déjà signalé on trouve aussi de l'iode organique (essentiellement ICH<sub>3</sub>) après réaction de l'iode minéral avec les peintures présentes dans l'enceinte de confinement (Marchand, 1997).

### III.3 Mode opératoire

Le banc de test catalytique permettant de quantifier l'empoisonnement dynamique de nos catalyseurs par de l'iode gazeux est schématisé sur la Figure 58. Il reprend l'ensemble du dispositif présenté au Chapitre II auquel on a ajouté une voie permettant la saturation d'une partie du mélange réactionnel en iode gazeux, selon le principe exposé en Annexe 4.



**Figure 58** : schéma du banc de test catalytique d'étude de l'empoisonnement par l'iode gazeux.

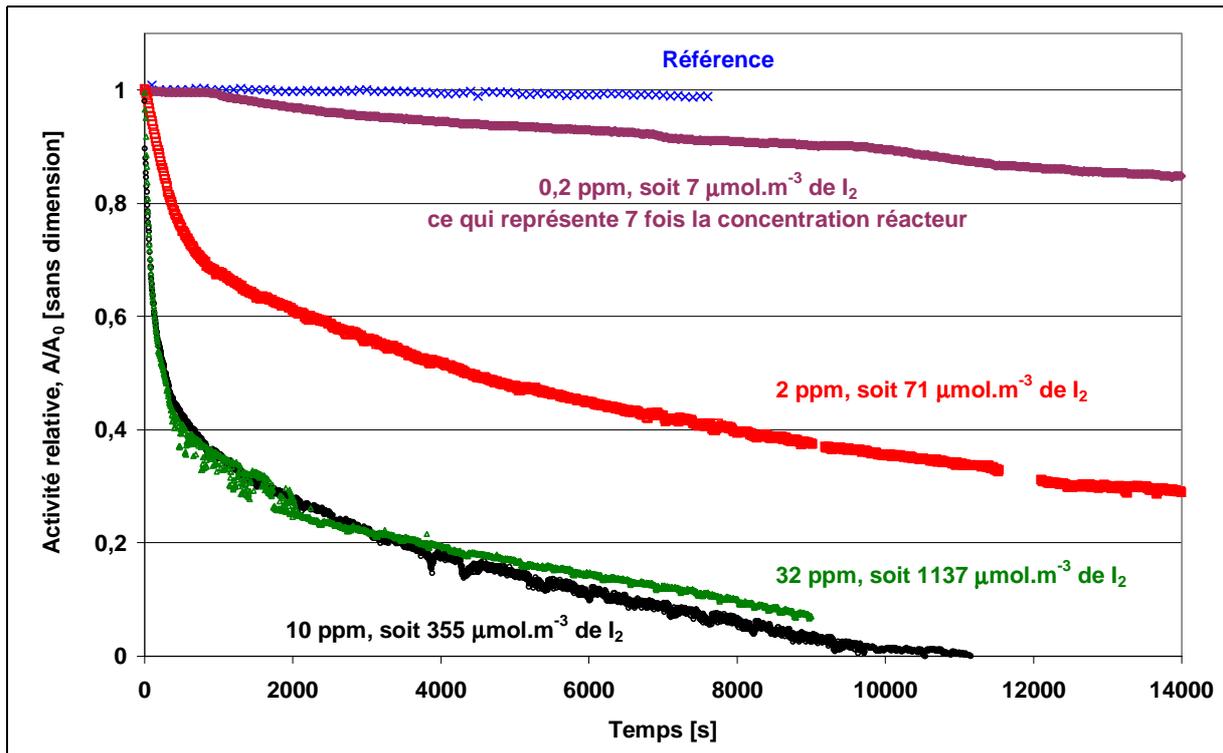
Lors de chaque expérience, environ 100 mg de catalyseur (éventuellement dilué dans de l'alumine pure, pour les catalyseurs les plus actifs) est introduit dans un réacteur identique à celui utilisé lors de l'étude cinétique du Chapitre II. Le catalyseur est séché *in situ* à 150°C sous air sec (500 ml/min) pendant 30 minutes, puis l'ensemble du système (réacteur catalytique et saturateur d'iode) est mis à l'équilibre pendant une heure sous mélange réactionnel. Pendant cette phase de mise à l'équilibre, la partie des réactifs saturées en I<sub>2</sub> gazeux passe à travers un piège à iode (barboteur contenant de la soude 0,1 N), puis un

sécheur, avant d'être introduite dans le mélange réactionnel en amont du réacteur (vanne en position P2). Au temps  $t=0$ , le piège à iode et le sécheur sont court-circuités (vanne en position P1), et la fraction de mélange saturé en  $I_2$  gazeux est introduite dans le mélange réactionnel en amont du réacteur. L'activité du catalyseur pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène est déduite de la concentration d'hydrogène mesurée en sortie de réacteur par le détecteur de fuites LEYBOLD UL 200 muni d'un spectromètre de masse réglé sur la masse 2. Ces mesures sont enregistrées à la fréquence de 0,1 Hz.

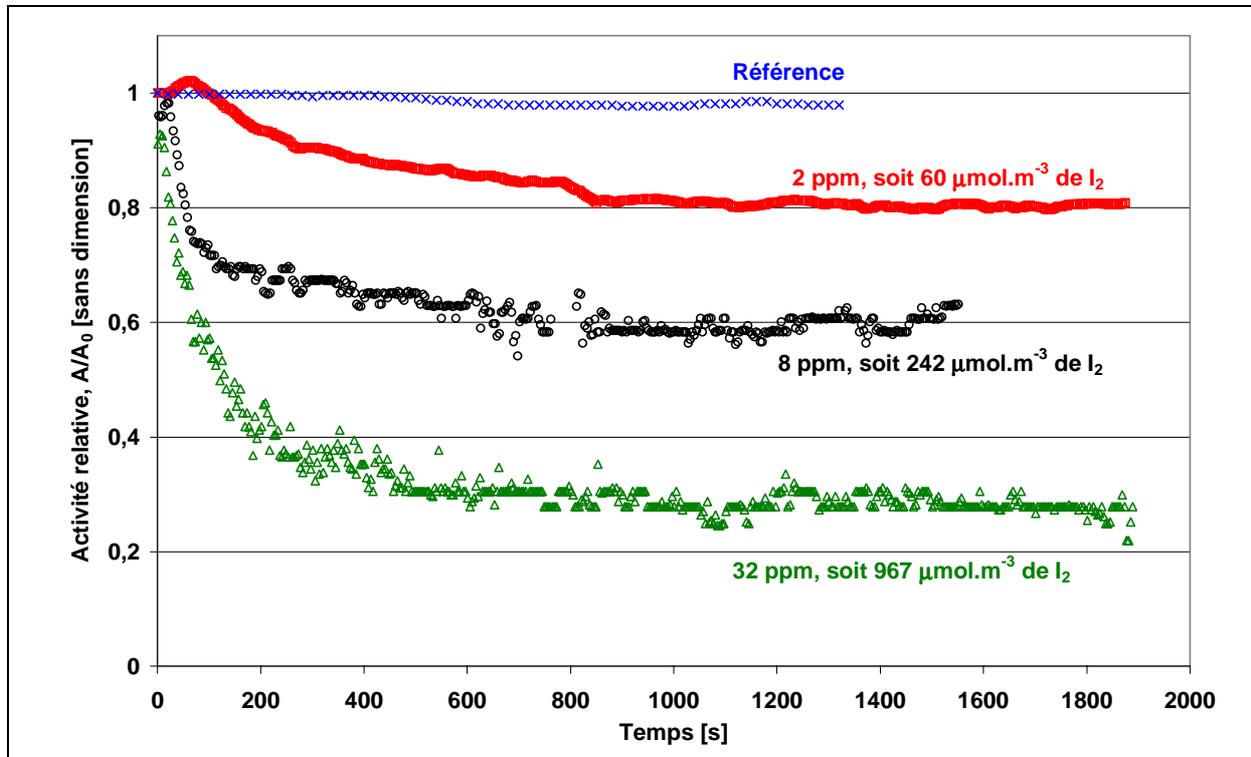
Lors de ces expériences, le taux de conversion de l'hydrogène peut atteindre 50% pour les catalyseurs les plus actifs. Cela permet, pour une concentration d'iode donnée, d'avoir des débits en poison du même ordre de grandeur, pour des catalyseurs ayant des activités très différentes. De plus, à fort taux de conversion, l'erreur faite sur la quantification de l'empoisonnement diminue (en réduisant l'erreur sur la variation de la consommation d'hydrogène). En revanche, le modèle différentiel de réacteur utilisé pour calculer l'activité devient alors discutable.

#### **III.4 Résultats expérimentaux pour les métaux purs**

Les catalyseurs génériques habituels,  $Pt_{1,78\%}/Al_2O_3$  et  $Pd_{0,92\%}/Al_2O_3$ , ont été utilisés lors de ces expériences. La Figure 59 rapporte l'activité relative ( $A/A_0$ , où  $A_0$  est l'activité initiale) du catalyseur  $Pt_{1,78\%}/Al_2O_3$  pour diverses concentrations d'iode à 70°C, dans un mélange réactionnel contenant 0,3% d'hydrogène (soit  $0,11 \text{ mol.m}^{-3}$ ). De même, la Figure 60 rapporte l'activité relative du catalyseur  $Pd_{0,92\%}/Al_2O_3$  pour diverses concentrations d'iode à 130°C, dans un mélange contenant 0,3% d'hydrogène (soit  $0,09 \text{ mol.m}^{-3}$ ). Le reste du mélange gazeux est constitué d'air, et la pression totale dans le réacteur est de 1 atmosphère. L'écart de température entre les deux expériences (Pd et Pt) est imposé par la forte différence d'activité initiale des deux catalyseurs.



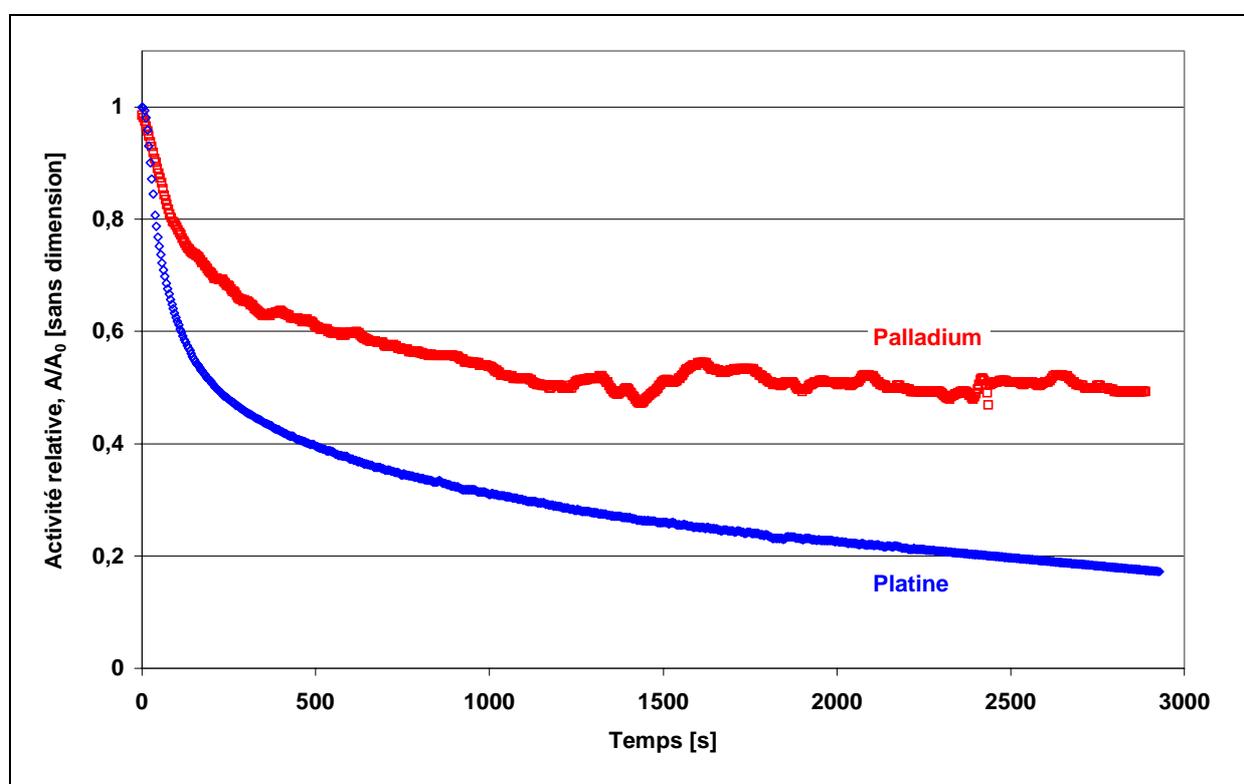
**Figure 59** : activité relative en fonction du temps du catalyseur  $\text{Pt}_{1,78\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $70^\circ\text{C}$  vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène, pour diverses concentrations d'iode dans un mélange réactionnel contenant 0,3% d'hydrogène dans l'air.



**Figure 60** : activité relative en fonction du temps du catalyseur  $\text{Pd}_{0,92\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $130^\circ\text{C}$  vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène, pour diverses concentrations d'iode dans un mélange réactionnel contenant 0,3% d'hydrogène dans l'air.

Dans le domaine de concentrations étudié, le comportement des deux catalyseurs est très différent. Après une décroissance initiale, l'activité du palladium se stabilise alors que celle du platine continue de décroître.

Les résultats reportés sur la Figure 61 permettent de vérifier que, dans des conditions thermodynamiques identiques ( $110^{\circ}\text{C}$ , 0,3% d'hydrogène, soit  $0,10 \text{ mol.m}^{-3}$ , et 10 ppm d'iode, soit  $318 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-3}$ ) et sur la même durée, le catalyseur au palladium est toujours plus résistant à l'empoisonnement que celui au platine.

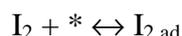


**Figure 61** : comparaison de l'empoisonnement par l'iode en fonction du temps des catalyseurs  $\text{Pd}_{0,92\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt}_{1,78\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène. La température est de  $110^{\circ}\text{C}$ , et le mélange réactionnel contient 0,3% d'hydrogène dans l'air et 10 ppm d'iode.

### III.5 Discussion et extrapolation au cas réacteur

#### III.5.1 Catalyseur au palladium

A l'équilibre, le catalyseur au palladium conserve une activité catalytique non nulle, et l'iode est en compétition d'adsorption avec l'ensemble des autres espèces. Supposons, dans un premier temps, que l'adsorption de l'iode se produise sans dissociation :



où \* est un site d'adsorption, et  $I_{2\text{ ad}}$  une molécule d'iode adsorbée.

En utilisant le modèle simple de Langmuir, la fraction de surface active non occupée par l'iode vaut :

$$1 - \theta_{I_2} = \frac{1 + \sum (b_j [j])^{n_j}}{1 + b_{I_2} [I_2] + \sum (b_j [j])^{n_j}} \quad (\text{III-1})$$

expression dans laquelle

- $\theta_{I_2}$  est la fraction de surface active occupée par l'iode ( $\sum \theta_i = 1$ ),
- j est une espèce adsorbée, autre que l'iode,
- $b_i$  est la constante d'équilibre d'adsorption de l'espèce i,
- [i] est la concentration de l'espèce i en phase gazeuse, et
- $n_j$  est un coefficient qui vaut 1 dans le cas d'une adsorption non dissociative de l'espèce j et  $\frac{1}{2}$  dans le cas d'une adsorption dissociative de l'espèce j.

L'équation (III-1) peut s'écrire :

$$\frac{1}{1 - \theta_{I_2}} = 1 + \frac{b_{I_2}}{1 + \sum (b_j [j])^{n_j}} [I_2] \quad (\text{III-2})$$

La fraction de surface active non occupée par l'iode ( $1 - \theta_{I_2}$ ) peut être considérée comme proportionnelle à la fraction d'activité restante ( $A/A_0$ ). Soit  $\alpha_{I_2}$  le coefficient de proportionnalité, que nous considérons constant, et qui correspond au nombre de sites catalytiques inhibés par l'adsorption d'une molécule d'iode. Nous avons alors, à l'équilibre :

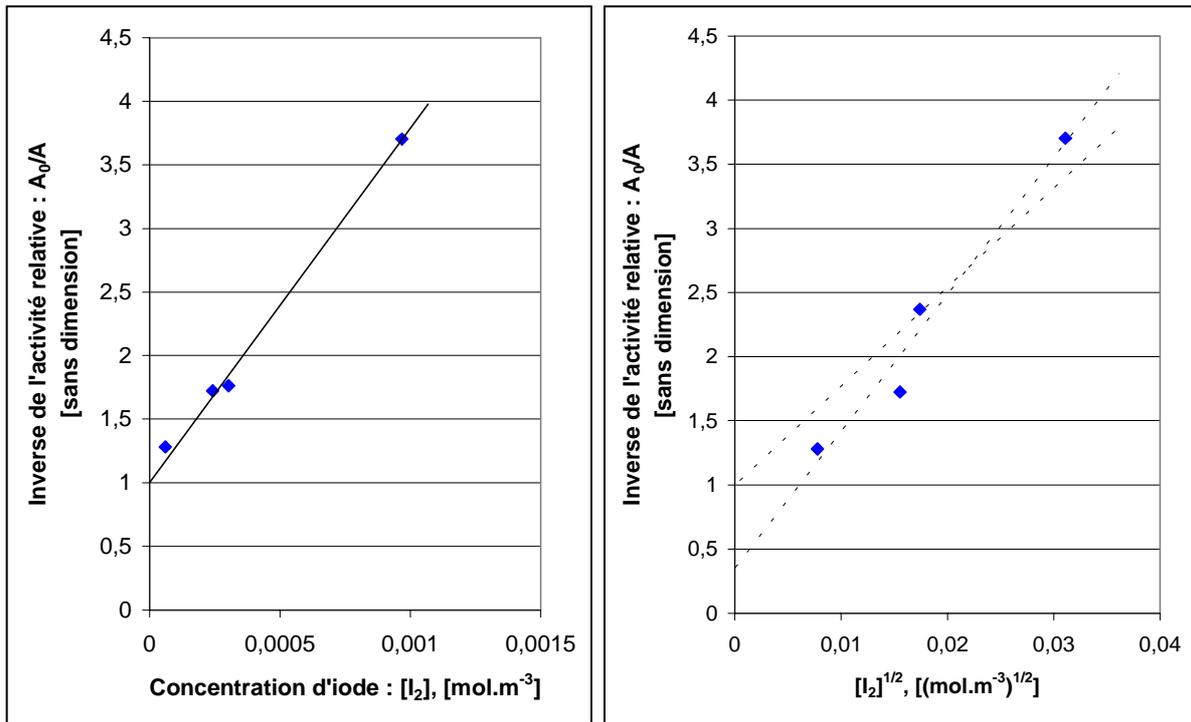
$$\frac{A_0}{A} = \frac{1}{\alpha_{I_2} (1-\theta_{I_2})} = \frac{1}{\alpha_{I_2} \left( 1 + \frac{b_{I_2}}{1 + \sum (b_j [j])^{n_j}} [I_2] \right)} \quad (\text{III-3a})$$

Dans le cas d'une adsorption moléculaire de l'iode, l'expression  $\left( \frac{A_0}{A} - \frac{1}{\alpha_{I_2}} \right)$  est donc proportionnelle à la concentration d'iode en phase gazeuse.

Dans le cas d'une adsorption dissociative de l'iode, l'équation (III-3a) devient :

$$\frac{A_0}{A} = \frac{1}{\alpha_{I_1} (1-\theta_{I_1})} = \frac{1}{\alpha_{I_1} \left( 1 + \frac{\sqrt{b_{I_2}}}{1 + \sum (b_j [j])^{n_j}} \sqrt{[I_2]} \right)} \quad (\text{III-3b})$$

et l'expression  $\left( \frac{A_0}{A} - \frac{1}{\alpha_{I_2}} \right)$  est proportionnelle la racine carrée de la concentration d'iode en phase gazeuse.



**Figure 62** : inverse de l'activité relative,  $A_0/A$ , du catalyseur  $Pd_{0,92\%}/Al_2O_3$  (à  $130^\circ C$ , et pour un mélange réactionnel contenant 0,3% d'hydrogène dans l'air), en fonction de la concentration d'iode  $[I_2]$  (graphique de gauche), et en fonction de la racine carrée de la concentration d'iode  $\sqrt{[I_2]}$  (graphique de droite).

La Figure 62 rapporte l'inverse de l'activité relative,  $A_0/A$ , du catalyseur  $\text{Pd}_{0,92\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (à  $103^\circ\text{C}$ , et pour  $[\text{H}_2] = 0,09 \text{ mol.m}^{-3}$ ), soit en fonction de la concentration d'iode  $[\text{I}_2]$  (graphique de gauche), soit en fonction de la racine carrée de la concentration d'iode  $\sqrt{[\text{I}_2]}$  (graphique de droite).

L'interpolation linéaire des points représentant l'inverse de l'activité relative,  $A_0/A$ , en fonction de la concentration d'iode (graphique de gauche) est plus satisfaisante, avec une ordonnée à l'origine  $\frac{1}{\alpha_{\text{I}_2}} = 1$ , et un coefficient de corrélation supérieur à 0,99. Le modèle de Langmuir utilisé apparaît donc valide, l'iode s'adsorbant sur le palladium de manière moléculaire (non dissociative) et une molécule d'iode bloquant un seul site catalytique ( $\alpha_{\text{I}_2} = 1$ ).

Reprenons l'équation (III-3a) avec  $\alpha_{\text{I}_2} = 1$ . Dans le cas du mécanisme réactionnel A (défini dans le Chapitre II), qui n'implique pas l'adsorption de l'hydrogène, nous avons :

$$1 + \sum (b_j[j])^{n_j} = 1 + \sqrt{b_{\text{O}_2}[\text{O}_2]} + b_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{III-4a})$$

Or, dans nos conditions expérimentales comprenant un fort excès d'oxygène et un petit taux de conversion, on a  $[\text{O}_2] \gg [\text{H}_2\text{O}]$  d'où  $\sqrt{b_{\text{O}_2}[\text{O}_2]} \gg b_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]$ .

De plus, dans l'air à notre température expérimentale (sans iode ni hydrogène), le palladium est recouvert d'oxygène, et donc  $\theta_{\text{O}} = \frac{\sqrt{b_{\text{O}_2}[\text{O}_2]}}{1 + \sqrt{b_{\text{O}_2}[\text{O}_2]}} = 1$ , ce qui implique  $\sqrt{b_{\text{O}_2}[\text{O}_2]} \gg 1$ .

Finalement, (III-4a) se ramène à l'expression simplifiée :

$$1 + \sum (b_j[j])^{n_j} = \sqrt{b_{\text{O}_2}[\text{O}_2]} \quad (\text{III-5})$$

Dans le cas du mécanisme réactionnel B (défini dans le Chapitre II), qui implique l'adsorption dissociative de l'hydrogène, nous avons :

$$1 + \sum (b_j[j])^{n_j} = 1 + \sqrt{b_{\text{O}_2}[\text{O}_2]} + \sqrt{b_{\text{H}_2}[\text{H}_2]} + b_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + b_{\text{OH}}[\text{OH}] \quad (\text{III-4b})$$

De même,  $\sqrt{b_{O_2}[O_2]} \gg \sqrt{b_{H_2}[H_2]} > b_{H_2O}[H_2O] \gg b_{OH}[OH]$  et  $\sqrt{b_{O_2}[O_2]} \gg 1$ , et (III-4b) se ramène aussi à l'expression simplifiée (III-5).

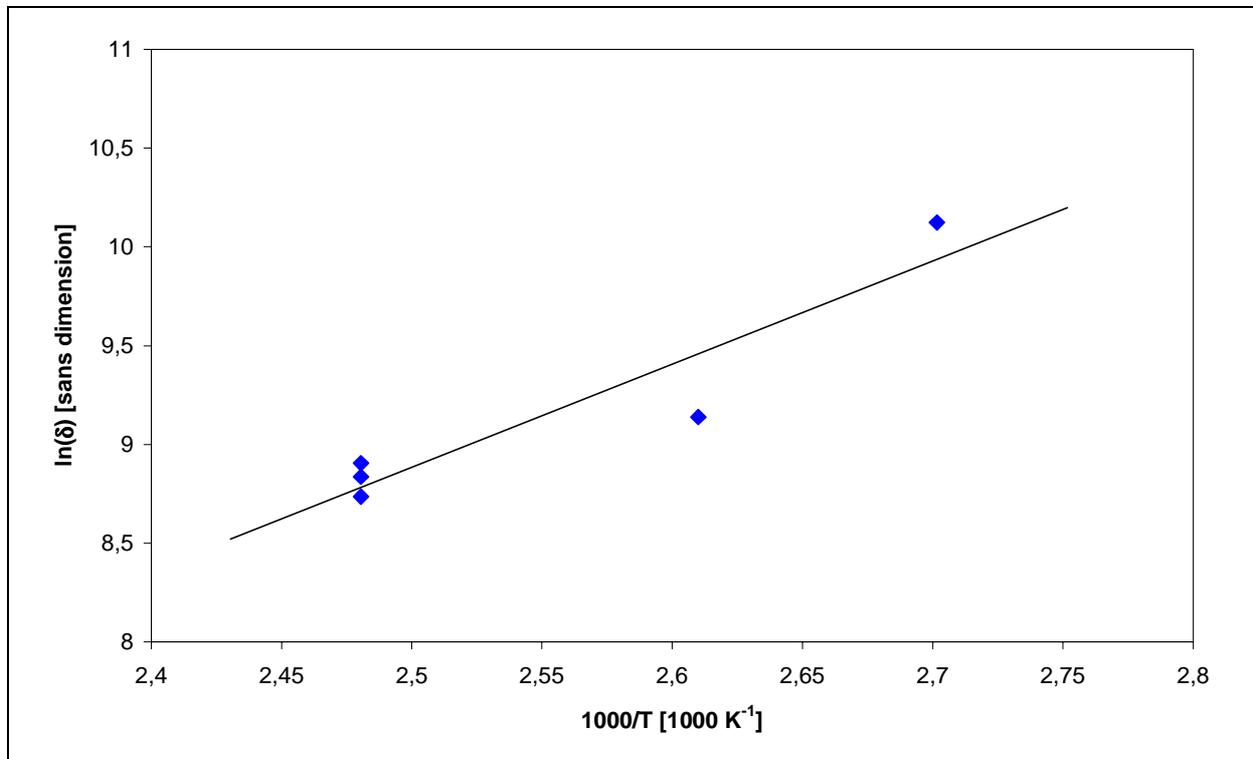
L'équation (III-3a) s'écrit alors, dans les deux cas :

$$\frac{A_0}{A} - 1 = \frac{1}{(1 - \theta_{I_2})} - 1 = \frac{b_{I_2}}{\sqrt{b_{O_2}}} \frac{[I_2]}{\sqrt{[O_2]}} \quad (III-6)$$

Or, la constante d'équilibre d'adsorption de l'espèce  $i$ , s'écrit  $b_i = B_i e^{Q_i/RT}$ , où  $Q_i$  est la chaleur d'adsorption<sup>39</sup> de l'espèce  $i$ , et  $B_i$  une constante indépendante de la température. L'équation (III-6) peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$\ln\left(\left(\frac{A_0}{A} - 1\right) \frac{\sqrt{[O_2]}}{[I_2]}\right) = \ln(\delta) = \left(Q_{I_2} - \frac{1}{2}Q_{O_2}\right) \frac{1}{RT} + \ln\left(\frac{B_{I_2}}{\sqrt{B_{O_2}}}\right) \quad (III-7)$$

$$\text{où } \delta = \left(\frac{A_0}{A} - 1\right) \frac{\sqrt{[O_2]}}{[I_2]} = \left(\frac{1}{(1 - \theta_{I_2})} - 1\right) \frac{\sqrt{[O_2]}}{[I_2]}$$



**Figure 63** :  $\ln(\delta)$ , tel que défini dans l'équation (III-7) en fonction de  $1/T$ .

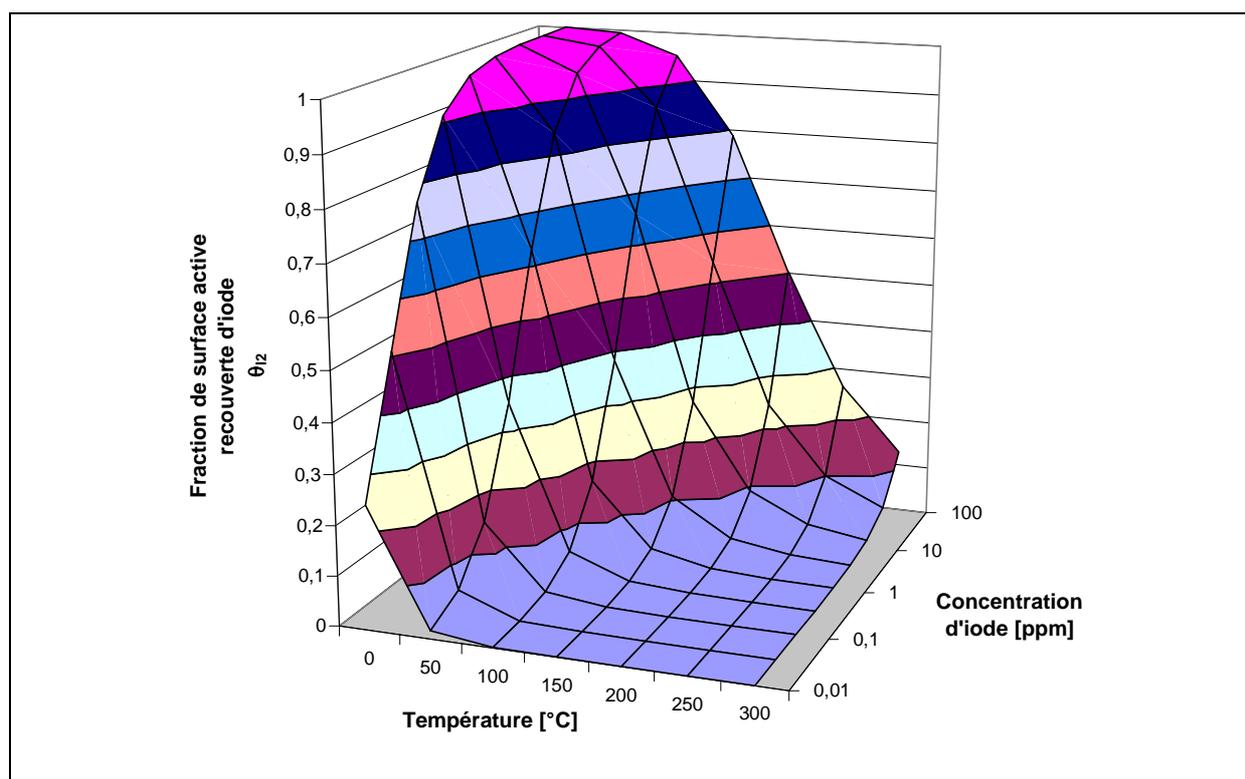
<sup>39</sup> La chaleur d'adsorption correspond à la différence entre l'énergie d'activation de désorption et l'énergie d'activation d'adsorption.

La pente de la droite  $\ln(\delta)$  en fonction de  $1/T$ , tracée sur la Figure 63, permet d'obtenir le facteur  $(Q_{I_2} - \frac{1}{2}Q_{O_2}) = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , et l'ordonnée à l'origine donne le rapport  $B_{I_2}/\sqrt{B_{O_2}} = 0,015$ .

La connaissance de la chaleur d'adsorption de l'oxygène permet de déduire celle de l'iode. Stradella (1992) rapporte, par exemple, une valeur  $Q_{O_2} = 22,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour du palladium polycristallin, d'où  $Q_{I_2} \approx 54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

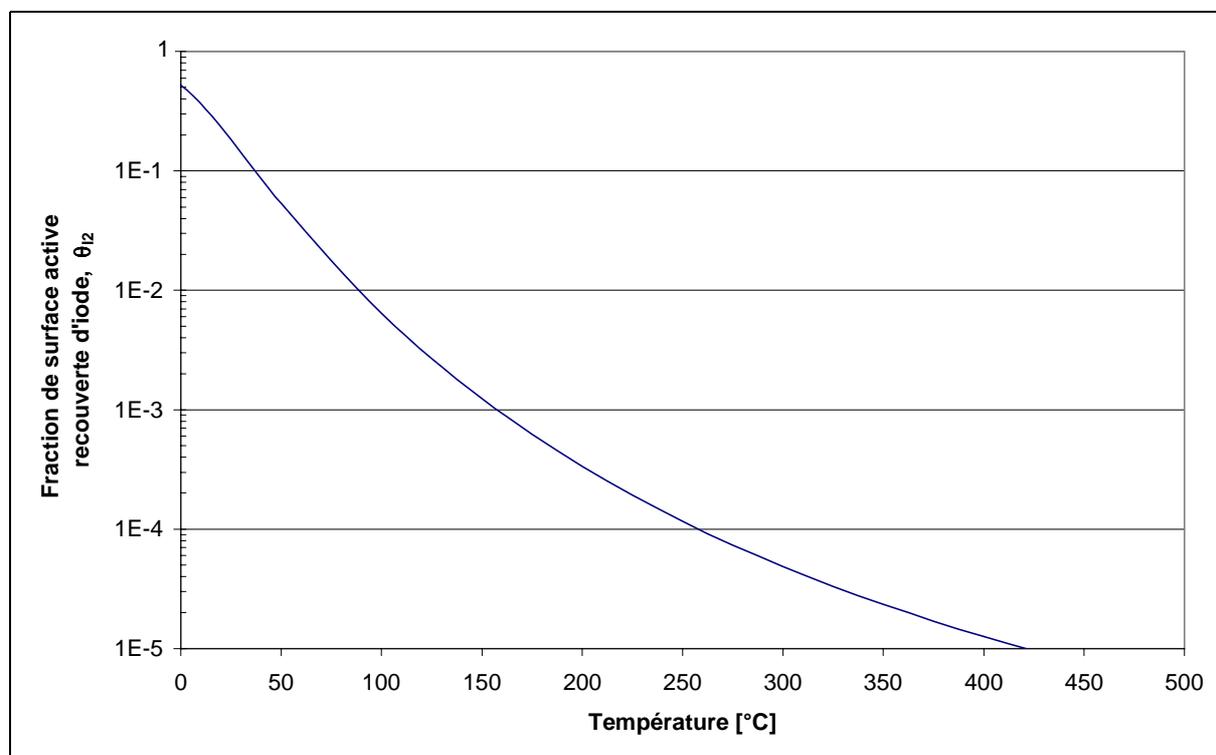
La détermination des constantes  $(Q_{I_2} - \frac{1}{2}Q_{O_2}) = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\frac{B_{I_2}}{\sqrt{B_{O_2}}} = 0,015$  permet, à

partir de l'équation (III-7), de calculer le taux de recouvrement par l'iode en fonction de la température du catalyseur et des concentrations en iode et en oxygène. La Figure 64 représente le résultat de ce calcul, pour une concentration d'oxygène constante correspondant à celle de l'atmosphère à 25 °C (soit  $8,2 \text{ mol.m}^{-3}$ ).



**Figure 64** : calcul, d'après (III-7), de la fraction de surface active (Pd) recouverte d'iode, en fonction de la température et de la concentration gazeuse en iode. La concentration d'oxygène est considérée comme constante :  $[O_2] = 8,2 \text{ mol.m}^{-3}$ .

De même, la Figure 65 présente les résultats du calcul de la fraction de surface active recouverte d'iode, en fonction de la température, mais pour des concentrations en iode et en d'oxygène constantes et correspondant à celles de l'atmosphère accidentelle, soit  $[O_2] = 8,2 \text{ mol.m}^{-3}$  et  $[I_2] = 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}$ .



**Figure 65** : calcul, d'après (III-7), de la fraction de surface active (Pd) recouverte d'iode en fonction de la température. Les concentrations en iode et en oxygène sont constantes, et correspondent à celles de l'atmosphère accidentelle, soit  $[O_2] = 8,2 \text{ mol.m}^{-3}$  et  $[I_2] = 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}$ .

Ces résultats montrent que l'empoisonnement du catalyseur au palladium en ambiance accidentelle est négligeable. Notons cependant que l'extrapolation du modèle utilisé aux hautes températures est assez discutable car, dans ce dernier cas, l'hypothèse selon laquelle la surface active est essentiellement recouverte d'oxygène n'est plus valable.

### III.5.2 Catalyseur au platine

Les calculs à l'équilibre effectués ci-dessus ne peuvent pas être réalisés pour le catalyseur au platine, puisque nous ne pouvons plus différencier les états d'équilibre qui correspondent dans tous les cas à une activité nulle. Nos résultats, qui révèlent un empoisonnement total, sont identiques à ceux de Wei *et al.* (1997) concernant l'empoisonnement par l'iode d'un catalyseur Pt/SDBC<sup>40</sup> dans la réaction d'échange isotopique :  $\text{HDO}^{\text{vap}} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{HD} + \text{H}_2\text{O}^{\text{vap}}$ . Signalons aussi que selon ces auteurs, l'adsorption de l'iode sur le platine n'est pas dissociative, conclusion similaire à la notre dans le cas de l'adsorption sur palladium.

Cependant, pour les concentrations en iode proches du cas accidentel, la cinétique d'empoisonnement du platine reste lente. En effet, au bout de 5 heures dans un mélange réactionnel qui contient 0,2 ppm de  $\text{I}_2$  (soit  $7 \mu\text{mol.m}^{-3}$ , ce qui représente 7 fois la concentration moyenne accidentelle), le platine conserve 80% de son activité initiale (*cf.* Figure 59). De plus, lors de cette expérience, comme d'ailleurs lors de toutes les autres, le débit d'iode traversant le réacteur, ramené à la masse de platine présente, est bien supérieur à celui traversant un recombineur. En effet, pour notre expérience, le débit d'iode est de  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$  par gramme de platine alors que, dans le cas du recombineur, il est de  $0,4 \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$  par gramme de platine<sup>41</sup>. Enfin, dans le cas du recombineur, une grande partie de l'iode passe entre les éléments catalytiques sans jamais être au contact du catalyseur. Cela permet de conclure que notre expérience est réalisée, pour ce qui est de l'iode, dans un environnement beaucoup plus sévère que l'environnement accidentel.

Finalement, dans le domaine de températures étudié, un empoisonnement total du platine par  $\text{I}_2$  gazeux en concentration représentative n'est pas réaliste pour un temps qui correspondrait à la durée de fonctionnement des recombineurs catalytiques en situation accidentelle (48 heures, au maximum). L'étude, pour des températures supérieures, est réalisée dans le paragraphe IV, avec un autre type d'expériences.

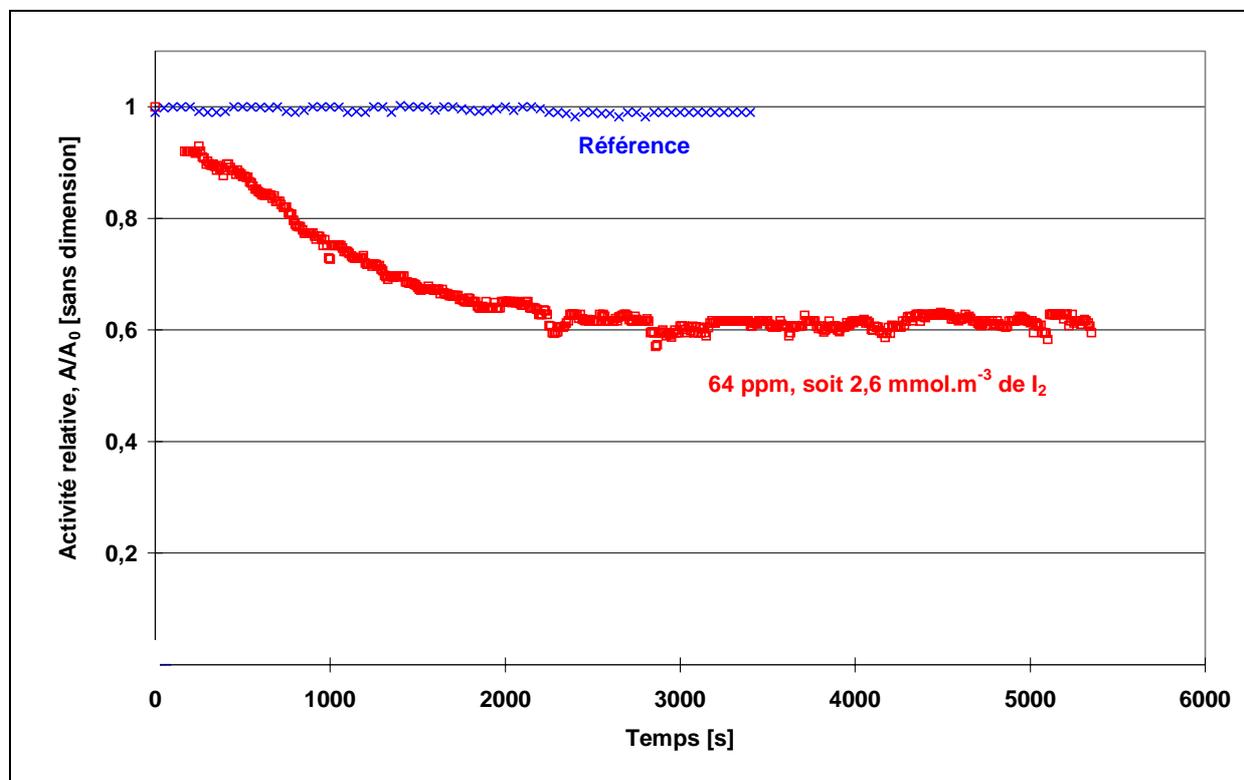
---

<sup>40</sup> le support utilisé, SDBC, est un copolymère poreux de styrène-divinylbenzène.

<sup>41</sup> Pour ce calcul, nous avons considéré que le recombineur SIEMENS FR90/1-150 ("petites plaques") contient 330 mg de catalyseur chargé à 10% de platine par plaque, et que la vitesse du gaz en entrée de recombineur est de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  : il s'agit de l'ordre de grandeur mesuré sur H2-PAR et de celui donné par les calculs de modélisation.

### III.5.3 Catalyseur bimétallique (alliage palladium-platine)

Le résultat d'une expérience d'empoisonnement, par  $I_2$  gazeux, du catalyseur bimétallique  $(Pd_{65}Pt_{35})_{2,79\%} / Al_2O_3$ , est rapporté sur la Figure 66.



**Figure 66** : activité relative, en fonction du temps à 22°C, du catalyseur  $(Pd_{65}Pt_{35})_{2,79\%} / Al_2O_3$  vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène dans un mélange réactionnel contenant 64 ppm d'iode et 0,3% d'hydrogène dans l'air.

Comme le palladium, le catalyseur bimétallique conserve une activité importante dans les conditions expérimentales retenues. Sa résistance à l'empoisonnement est même sensiblement supérieure à celle du palladium. En effet, pour une température de 22°C et 64 ppm d'iode dans le mélange réactionnel, le catalyseur bimétallique conserve une activité de 60%, alors que dans des conditions moins pénalisantes, 130°C et 32 ppm d'iode, le palladium ne présente qu'une activité résiduelle de 28% (cf. Figure 60).

Cette résistance à l'empoisonnement par l'iode du catalyseur bimétallique est comparable à la thiorésistance des catalyseurs bimétalliques Pd-Pt, largement mentionnée dans la littérature (car le soufre est le plus étudié des poisons catalytiques), notamment lorsque ceux-ci sont déposés sur un support acide tel que l'alumine (Yasuda, 1998 et 1999).

Le modèle d'empoisonnement utilisé, qui admet un équilibre d'adsorption entre l'iode adsorbé et celui se trouvant dans la phase gazeuse, suppose qu'en l'absence d'iode dans le mélange réactionnel le catalyseur retrouve son activité initiale. Or, nous n'avons pas observé, en un temps raisonnable (quelques heures), de régénération significative des catalyseurs (Pd, Pt ou Pd-Pt) sous mélange réactionnel exempt d'iode, comme par exemple le rapportent Dun et Quan (1990) pour l'empoisonnement par le soufre de divers catalyseurs Pd(-Pt) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

Cette absence de régénération peut avoir plusieurs raisons. Tout d'abord, le mélange réactionnel "vu" par le catalyseur n'est jamais parfaitement exempt d'iode. En effet, lors de la phase d'empoisonnement, une quantité non négligeable d'iode est probablement physisorbée sur les parois des tuyauteries de l'installation comme sur le support catalytique. Cet iode est alors, en partie du moins, désorbé lorsque la production d'iode gazeux est arrêtée, ce qui ne permet pas d'obtenir un mélange vraiment "propre". La présence très significative d'iode sur le support catalytique a été mise en évidence lors d'une analyse XPS de l'échantillon de catalyseur ayant servi à l'expérience rapportée sur la Figure 66. En effet, la quantité d'iode en surface de l'échantillon est, dans ce cas, cinq fois plus importante que la quantité de métal précieux, alors que l'activité catalytique est conservée à 60%.

Enfin, la cinétique de désorption de l'iode est probablement très lente du fait d'une énergie d'activation de désorption importante. Une borne inférieure de cette énergie d'activation de désorption est donnée par la chaleur d'adsorption, pour laquelle nous avons trouvé 54 kJ.mol<sup>-1</sup> dans le cas du palladium. Une valeur aussi importante est bien en accord avec le fait que l'adsorption de l'iode est irréversible pour les basses températures explorées ici.

### **III.6 Conclusion**

Dans notre domaine d'étude, qui correspond aux phases de démarrage du recombineur, le palladium est plus résistant à l'empoisonnement par le di-iode gazeux que le platine. Ce résultat correspond bien à ceux trouvés dans le paragraphe II de ce chapitre dans le cas d'un empoisonnement en phase liquide. **Les propriétés du catalyseur bimétallique étudié sont remarquables, car elles allient la résistance à l'empoisonnement du palladium à la forte activité du platine** (cf. Chapitre II).

Enfin, dans des conditions représentatives du cas accidentel (faibles concentrations d'iode, et quelques heures à quelques dizaines d'heure d'exposition), un empoisonnement important du catalyseur n'est pas réaliste, même dans le cas du platine.

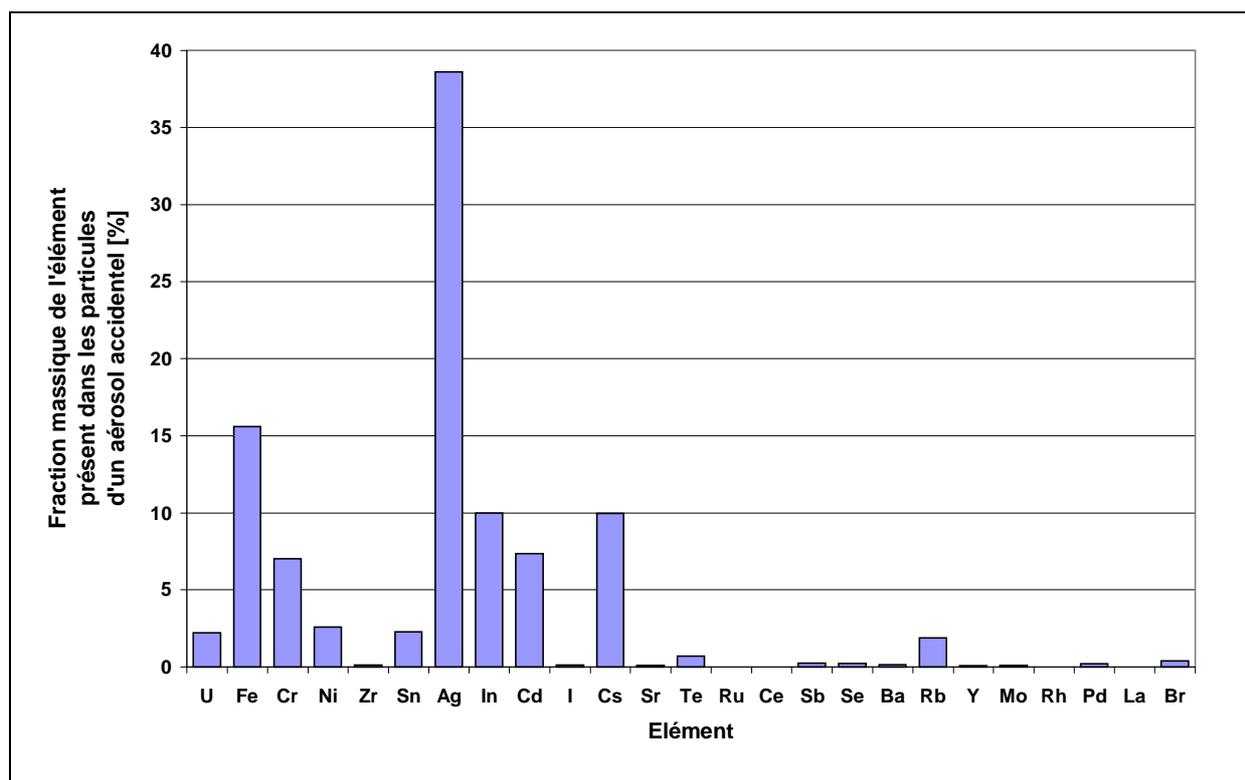
## **IV Simulation d'un dépôt de particules**

### **IV.1 Introduction**

Dans le cas réel de recombineurs fonctionnant en atmosphère accidentelle, l'essentiel des polluants susceptibles d'empoisonner le catalyseur est contenu dans les particules solides de l'aérosol en suspension dans l'enceinte de confinement. En dehors de l'iode initialement présent sous forme gazeuse, ce sont ces particules qui, en se vaporisant, peuvent former les vapeurs susceptibles d'empoisonner le catalyseur. Cette vaporisation peut se produire soit à partir de particules déposées sur le catalyseur, soit à partir des particules passant entre les éléments catalytiques et chauffées par rayonnement, conduction et convection dans le canal inter-plaques.

Les expériences présentées ci-dessous permettent de quantifier l'effet des vapeurs d'iode minéral (I, I<sub>2</sub>, HI, HOI, OI) formées à partir d'autres composés de cet élément au contact d'un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour cela, nous avons simulé un dépôt de particules sur le catalyseur en mélangeant à la poudre catalytique une poudre d'iodure ou des paillettes d'iode. Pour notre étude, nous avons retenu AgI, InI, CdI<sub>2</sub> et CsI car les cations de ces sels représentent plus de 60% de l'inventaire élémentaire d'un aérosol issu d'un cœur de réacteur en fusion (*cf.* Figure 67). D'après le diagramme de la Figure 67, le fer et le chrome sont aussi présents en grandes quantités dans l'aérosol "accidentel", mais nous ne les avons pas retenus, car ils ne sont pas connus pour former des composés avec l'iode dans les conditions thermodynamiques pertinentes (*cf.* Tableau VI). Tous ces corps volatilisés sont, pour l'essentiel, des constituants du combustible, y compris les gaines (Zircaloy<sup>®</sup>), des éléments de structure (acier) ou des barres de contrôle ("AIC" pour Ag-In-Cd), et des produits de fission.

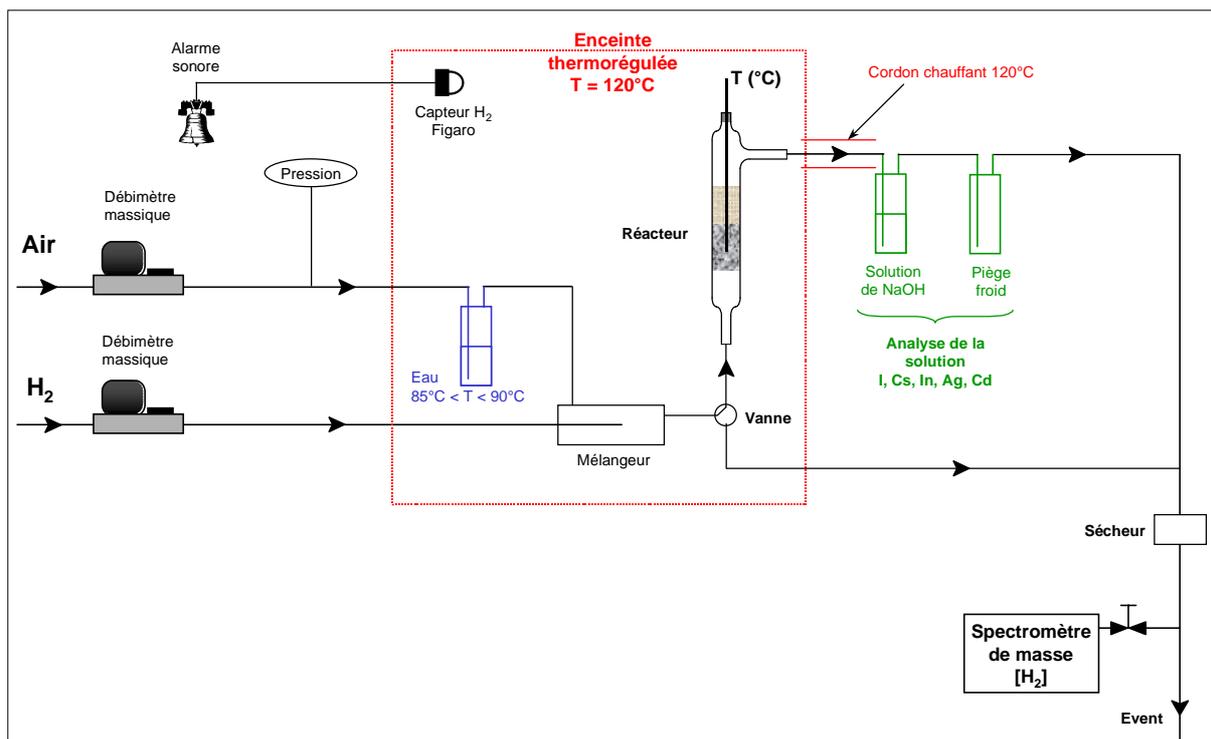
Afin de pouvoir former des vapeurs représentatives, nous avons choisi des conditions d'essai aussi proches que possible des conditions accidentelles (température et composition gazeuse) ; seule la pression élevée (jusqu'à 7 atm) n'a pu être reproduite. Les quantités de poisons potentiels (iodure et iode solide) ont été largement majorées puisque, dans le cas réel, simulé par l'expérience H2-PAR et présenté en première partie de cette thèse, aucune baisse de performance des recombineurs n'a pu être mise en évidence. Enfin, lors de ces expériences, nous avons supposé que les équilibres chimiques n'étaient pas modifiés par le processus physique de dépôt des particules d'aérosols.



**Figure 67** : composition massique élémentaire des particules d'un aérosol "accidentel". Ce diagramme correspond à la moyenne des analyses effectuées sur quatre prélèvements de particules réalisés lors des expériences H2-PAR E16bis et AECL02. Nous n'avons tenu compte que des éléments initialement présents dans la charge, ce qui exclut les éléments provenant des interactions entre les structures du four et l'oxygène de l'air.

#### IV.2 Banc d'essai

Le banc expérimental utilisé est schématisé sur la figure 68 et une photographie des principaux éléments est présentée en Figure 69. Il comprend deux contrôleurs de débit massique qui permettent de réguler les débits d'air et d'hydrogène. L'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau, grâce à un générateur PACKARD® 9200. L'air provient du réseau d'air comprimé du laboratoire : il est filtré puis séché à travers une cartouche TSI® 3074. Le flux d'air traverse un flacon laveur contenant de l'eau déionisée de qualité alpha-Q (résistivité > 18,2 MΩ.cm), et se sature en vapeur d'eau avant d'être mélangé à l'hydrogène. Le mélange air - hydrogène - vapeur d'eau est alors introduit dans le réacteur catalytique. L'ensemble saturateur en vapeur d'eau, mélangeur et réacteur se trouve dans une étuve thermorégulée à 120°C. Cette température correspond environ à la température d'une atmosphère accidentelle et, de plus, permet d'obtenir une température d'équilibre du saturateur



**Figure 68** : schéma du banc expérimental d'étude de l'empoisonnement par les vapeurs provenant d'un dépôt de particules de di-iodure ou d'iode.



**Figure 69** : photographie du banc expérimental d'étude de l'empoisonnement par les vapeurs provenant d'un dépôt de particules de di-iodure ou d'iode.

en vapeur d'eau comprise entre 85°C et 90°C (inférieure à la température de l'enceinte, compte tenu du flux d'air froid qui le traverse). Cela permet d'obtenir un mélange inerte à la pression atmosphérique, quelle que soit la concentration d'hydrogène (*cf.* diagramme “de Shapiro” de la Figure 16). En sortie d'étuve est installé un flacon laveur contenant une solution d'hydroxyde de sodium : il sert à piéger les vapeurs d'iode et de ses composés en sortie du réacteur catalytique. Un second flacon laveur, plongé dans de la glace fondante, sert de piège froid. Nous avons utilisé, en aval du réacteur, une tuyauterie en Téflon® PTFE afin de limiter une éventuelle adsorption d'iode sur les parois. La concentration d'hydrogène en sortie de réacteur est mesurée par le détecteur de fuites LEYBOLD UL 200 muni d'un spectromètre de masse réglé sur la masse 2.

L'installation est sécurisée par un capteur d'hydrogène FIGARO® TGS 821 installé dans l'étuve thermorégulée. Il est relié à une alarme sonore et permet de détecter toute fuite d'hydrogène dans l'étuve. De plus, un manomètre indique la pression dans le circuit, en amont du saturateur en vapeur d'eau, et permet de détecter une rupture éventuelle de canalisation ou la formation d'un bouchon dans le réacteur. Pour des raisons évidentes de sécurité, ce banc ne peut fonctionner sans surveillance : les risques sont toutefois limités par le fait que l'hydrogène est produit à l'aide d'un générateur électrolytique, et non à l'aide d'une bouteille d'hydrogène comprimé.

### **IV.3 Protocole expérimental**

#### ***IV.3.1 Produits utilisés***

Nous avons utilisé un catalyseur au platine supporté sur alumine et commercialisé par SIGMA ALDRICH®. Ce catalyseur contient 4,28 % de platine en masse sur de la poudre d'alumine dont la granulométrie moyenne est de 3,5 µm, et la surface spécifique supérieure à 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ce catalyseur a été choisi car il se rapproche mieux que nos catalyseurs génériques de ceux utilisés dans les recombineurs, qui incorporent de grosses quantités de métal précieux. De plus, nous avons retenu le platine plutôt que le palladium, car cette phase active est apparue plus sensible à un empoisonnement par l'iode lors des études présentées ci-dessus. Les caractéristiques de l'iode et des iodures utilisés comme poisons potentiels sont rassemblés dans le Tableau XXVII.

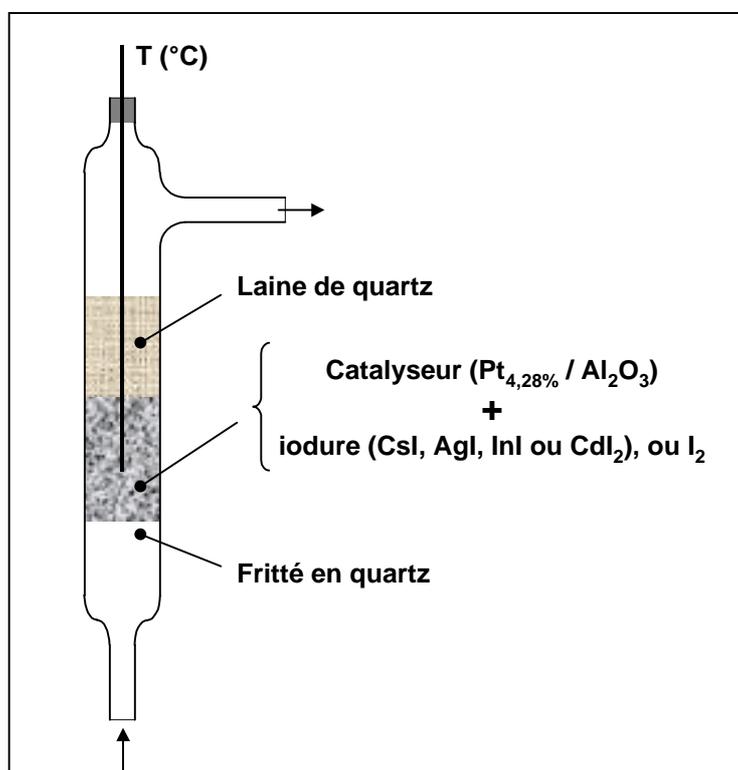
**Tableau XXVII** : caractéristiques de l'iode et des iodures utilisés.

Produit	Fournisseur	Pureté (%)	Forme physique
AgI	SIGMA ALDRICH	99,999	poudre
InI	SIGMA ALDRICH	99,999	billes ( $\varnothing < 2\text{mm}$ )
CdI <sub>2</sub>	SIGMA ALDRICH	99,999	billes ( $\varnothing < 2\text{mm}$ )
CsI	SIGMA ALDRICH	99,999	billes ( $\varnothing < 2\text{mm}$ )
I <sub>2</sub>	PROLABO	99,8	paillettes

Les paillettes d'iode et les billes de CsI, InI et CdI<sub>2</sub> sont écrasées avec un pilon, de manière à récupérer la poudre la plus fine possible.

#### IV.3.2 Mode opératoire

Un mélange de poudre catalytique et de poudre simulant le dépôt de particules (environ 150 mg au total) est mis en place au dessus d'un fritté en quartz dans le réacteur cylindrique de diamètre intérieur 5 mm, réalisé en quartz. Une bourre en laine de quartz est déposée au dessus du mélange catalytique (Figure 70).



**Figure 70** : schéma du réacteur catalytique en quartz utilisé lors des expériences visant à étudier l'empoisonnement par les vapeurs provenant d'un dépôt de particules d'iode ou d'iodure.

Le réacteur est entouré d'un isolant thermique et un thermocouple plongeant dans le catalyseur permet de mesurer sa température. On fixe alors la température de l'enceinte thermorégulée à 120 ° C. Un mélange air - hydrogène - vapeur d'eau est formé et stabilisé *via* une voie annexe (*by-pass*) court-circuitant le réacteur. La concentration d'hydrogène ne dépasse alors pas 3,5 % des produits incondensables, ce qui permet de conserver un mélange inerte en sortie d'étuve lorsque la vapeur d'eau se condense.

Au temps  $t=0$ , ce mélange est introduit dans le réacteur, et le catalyseur s'échauffe grâce à l'énergie de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. On règle les débits d'hydrogène et d'air par paliers, jusqu'à l'obtention de la température de consigne de l'expérience. On réalise alors un palier de une heure à cette température de consigne ; quelques ajustements de débit peuvent être effectués afin d'obtenir le palier le plus isotherme possible. La durée du palier expérimental correspond environ à la durée d'une expérience H2-PAR<sup>42</sup>. L'ensemble des données physiques relatives à l'expérience sont enregistrées analogiquement, avec sauvegarde numérique à la fréquence de 0,1 Hertz.

### **IV.3.3 Conditions expérimentales**

Les expériences se déroulent à température constante, choisie en fonction des températures atteintes par les plaques de recombineurs (*cf.* Figure 25), mais aussi en fonction des températures de fusion de l'iodure (ou di-iode) utilisé. En effet, la présence d'un éventuel iodure (ou di-iode) liquide au contact du catalyseur risquant d'affecter les performances de celui-ci, nous avons, pour chaque iodure, réalisé une expérience "basse température", en dessous de sa température de fusion, et une expérience "haute température" à 600°C. Le tableau XXVIII rapporte les températures de fusion et d'ébullition des composés utilisés, ainsi que les températures expérimentales retenues.

La pression partielle d'hydrogène injecté pendant le palier isotherme dépend essentiellement de l'énergie à fournir au réacteur pour lui permettre d'atteindre et de conserver la température de consigne de l'expérience. Cette pression partielle peut légèrement varier entre deux expériences, bien que celles-ci se déroulent à température identique, du fait des masses des solides introduites dans le réacteur, qui peuvent un peu différer, et des pertes de charge et

---

<sup>42</sup> Sur H2-PAR, le recombineur catalytique ne fonctionne que quelques minutes à haute température (> 500°C) : en effet, avec l'appauvrissement en hydrogène, la température du catalyseur s'abaisse très vite (*cf.* Figure 25).

pertes thermiques qui sont inégales d'un essai à l'autre. Au cours d'une expérience, la pression partielle d'hydrogène doit être régulée (manuellement) afin de conserver le palier isotherme. En effet, un empoisonnement du catalyseur conduit à une baisse de la production de chaleur. De même, la disparition éventuelle de l'iodure dans le réacteur entraîne l'arrêt des réactions chimiques et physiques (vaporisation) produisant les composés iodés, et donc la suppression des chaleurs de réaction positives ou négatives comme des chaleurs latentes qui leur sont associées.

**Tableau XXVIII :** températures de fusion et d'ébullition des composés utilisés (données COACH THERMODATA), et température de consigne du catalyseur pour l'ensemble des expériences réalisées.

Poison potentiel	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)	Température de consigne du réacteur lors des expériences (°C)
CsI	626	1280	450 et 600
AgI	558	1506	400 et 600
CdI <sub>2</sub>	387	796	300 et 600
InI	351	713	300 et 600
I <sub>2</sub>	113	184	120* et 600
Ag	962	2212	600

\* Cette température de 120°C est supérieure à la température de fusion du di-iodure, mais correspond à la température minimum possible lors de nos expériences, puisque l'enceinte dans laquelle se trouve le réacteur est maintenue à 120°C.

Par sa conception même, le banc fixe une tension de vapeur d'eau par saturation de l'air du mélange à environ 87°C, ce qui correspond à une pression partielle de 620 mbar. En fait, certains frittés utilisés introduisaient une grosse perte de charge entre le saturateur en vapeur d'eau et la masse catalytique, ce qui mettait le saturateur sous pression et conduisait à une baisse de la pression partielle de vapeur d'eau dans le réacteur, en aval du fritté. Le Tableau XXIX rapporte les compositions gazeuses utilisées en entrée de réacteur.

**Tableau XXIX :** compositions gazeuses en entrée de réacteur des différents mélanges utilisés.

Température de l'expérience [°C]	Pression partielle d'hydrogène [mbar]	Pression partielle d'air (dont 21% O <sub>2</sub> ) [mbar]	Pression partielle de vapeur d'eau [mbar]
600	65 à 75	425 à 480	450 à 500
300, 400 ou 450°C	35 à 50	450 à 525	450 à 500
120	25	950	25

La composition en fraction molaire des mélanges gazeux utilisés est tout à fait comparable à celle de l'atmosphère "accidentelle" donnée dans le Tableau III ; seule la suppression de l'enceinte de confinement n'est pas reproduite.

#### **IV.4 Résultats expérimentaux**

Les températures du catalyseur étant relativement élevées lors de ces expériences, les gradients de concentration sont très importants dans le réacteur catalytique<sup>43</sup>, et le taux de réaction (moles d'hydrogène oxydées par unité de temps) est largement limité par l'alimentation du réacteur en réactifs. Or, en régime de diffusion externe, la surface métallique disponible ne limite pas la vitesse de la réaction, et il est donc difficile de se déterminer sur un éventuel empoisonnement de la phase active.

Nous définissons l'efficacité du réacteur catalytique comme étant le taux de conversion de l'hydrogène le traversant ( $\{[H_2]^{in} - [H_2]^{out}\} / [H_2]^{in}$ ), mais nous ne pouvons pas alors relier de manière linéaire une perte d'efficacité à la diminution de surface métallique accessible due à un empoisonnement ; par contre, cette efficacité correspond à celle des recombineurs catalytiques qui travaillent principalement en régime de diffusion (*cf.* Chapitre I).

L'Annexe 5 regroupe, de façon directement comparable, l'ensemble des courbes expérimentales donnant, en fonction du temps, la composition du gaz porteur (air - H<sub>2</sub> - vapeur d'eau), la température et le taux de réaction (quantité d'hydrogène consommée par unité de temps). Le Tableau XXX synthétise les résultats des quinze expériences réalisées, dont deux n'ont pas mis en œuvre de poison potentiel. La troisième colonne indique la température du réacteur catalytique pendant le palier thermique : il s'agit de la température de consigne, et non de la température expérimentale effective, qui peut légèrement varier en cours d'expérience, mais s'en approche le plus possible (*cf.* les courbes expérimentales en Annexe 5). La quatrième colonne exprime le rapport massique de la quantité de particules simulant le dépôt à la quantité de catalyseur introduite dans le réacteur. Les quantités d'iodures sont volontairement exagérées, et leur représentativité est discutée par

---

<sup>43</sup> Ces gradients de concentration sont extrêmement importants pour les expériences à 600°C où nous passons, par exemple, d'une pression partielle en hydrogène de 70 mbar en entrée de réacteur à une valeur inférieure au  $5 \times 10^{-4}$  mbar d'hydrogène présent dans l'atmosphère (le spectromètre de masse utilisé permet, en effet, d'analyser l'hydrogène sur plusieurs décades).

la suite. Le rapport des nombres d'atomes d'iode et de platine présents dans le réacteur (cinquième colonne) montre que la quantité d'iode est toujours largement suffisante pour couvrir l'intégralité de la surface métallique. L'éventuelle perte d'efficacité, telle qu'elle est définie ci-dessus, est rapportée dans la sixième colonne. Les colonnes sept et huit donnent respectivement les fractions d'iode et du cation correspondant piégées après une heure d'expérience dans le barboteur de soude (0,01 N) situé en aval du réacteur catalytique, exprimées par rapport aux quantités initialement introduites dans le réacteur catalytique. La concentration d'iode dans la soude est déterminée par une méthode colorimétrique indirecte, disponible de façon opérationnelle au SERAC (Fournier-Bidoz, 1997). Quant aux concentrations en cations, elles sont indépendamment déterminées par ICP-MS et activation neutronique.

**Tableau XXX** : résultat des expériences d'empoisonnement par un dépôt de particules.

N° de l'expérience	Conditions expérimentales				Résultats		
	Poison potentiel	Tr [°C]	Rapport massique poison/catalyseur	Rapport atomique iode/platine	Perte d'efficacité	Fraction d'iode transférée [%]	Fraction de métal transférée [%]
PF1Pt	aucun	600			non		
PF10Pt	aucun	600			non		
PF11PtI2	I <sub>2</sub>	120	0,02	0,6	non	4,7	
PF12PtI2	I <sub>2</sub>	600	0,03	1,1	non	2,3	
PF2PtCsI	CsI	450	0,44	7,8	non	11,3	< 0,01
PF3PtCsI	CsI	600	0,47	8,2	≈ 5%	21,9	< 0,01
PF4PtAgI	AgI	400	1,68	32,4	≈ 5%	0,4	< 0,01
PF5aPtAgI	AgI	600	1,40	27,1	oui	–	–
PF5bPtAgI	AgI	600	1,82	35,0	oui	–	–
PF5cPtAgI	AgI	600	0,37	7,1	oui	50,8	< 0,01
PF14PtAg	Ag	600	0,19	10,7*	non		–
PF6PtCdI2	CdI <sub>2</sub>	300	0,17	3,3	≈ 10%	2,9	< 0,01
PF7PtCdI2	CdI <sub>2</sub>	600	0,15	2,9	non	88,5	0,05
PF8PtInI	InI	300	0,32	6,1	non	10,7	0,02
PF9PtInI	InI	600	0,32	6,1	non	91,2	0,25

\* Il s'agit du rapport atomique argent/platine, l'iode étant absent du réacteur lors de cet essai.

Mis à part les expériences dans lesquelles l'iodure d'argent était porté à 600°C, tous les essais ont montré une perte d'efficacité nulle ou négligeable. En ce qui concerne les expériences avec de l'AgI à 600°C, il est probable que, lors de la fusion de l'iodure à 558°C, le catalyseur se soit trouvé fortement empoisonné. Cela entraîne une baisse du taux de réaction et donc de l'énergie dégagée, qui ne permet plus de maintenir la température de consigne, malgré une augmentation de la concentration en hydrogène (*cf.* Figure A24 de l'Annexe 5). Cette expérience a été réalisée trois fois, dont une avec une quantité d'iodure d'argent plus faible (PF5cPtAgI), pour un résultat toujours identique. Une expérience supplémentaire, mettant en œuvre de l'argent à la place de l'iodure (PF14PtAg), a permis d'écarter cet élément comme cause possible de l'empoisonnement du catalyseur.

## **IV.5 Discussion**

### ***IV.5.1 Représentativité des quantités d'iode et d'iodure utilisées***

Afin d'extrapoler nos résultats au cas réacteur, nous discutons la représentativité des quantités de matière mises en jeu. Nous avons pris comme référence de l'aérosol "accidentel" l'aérosol de l'essai PHEBUS-FPT1, qui simule "en pile" un accident hors dimensionnement (Schwarz, 1999). Le réacteur allemand de Neckarwestheim GKN 2, dans lequel des recombineurs catalytiques sont déjà installés (Eckardt, 1999), est utilisé comme échelle de référence des quantités de catalyseur mises en jeu.

Ce réacteur est équipé de recombineurs SIEMENS et abrite environ 4,13 kg de catalyseur<sup>44</sup>, soit 413 g de platine pour le catalyseur SIEMENS comportant environ 10% de platine en masse.

En ce qui concerne l'iode moléculaire, celui-ci est essentiellement sous forme gazeuse dans le cas réacteur. La concentration trouvée lors de PHEBUS-FPT1 est de l'ordre de 0,7 mg.m<sup>-3</sup>, ce qui représente 1% de l'iode total entrant dans l'enceinte de confinement. Pour une enceinte de 50 000 m<sup>3</sup>, cela correspond donc à 35 g d'iode.

---

<sup>44</sup> La quantité de catalyseur contenu dans le recombineur H2-PAR (330 mg environ par plaque) est extrapolée aux recombineurs installés à Neckarwestheim GKN 2, à travers le nombre et les dimensions géométriques des divers éléments catalytiques.

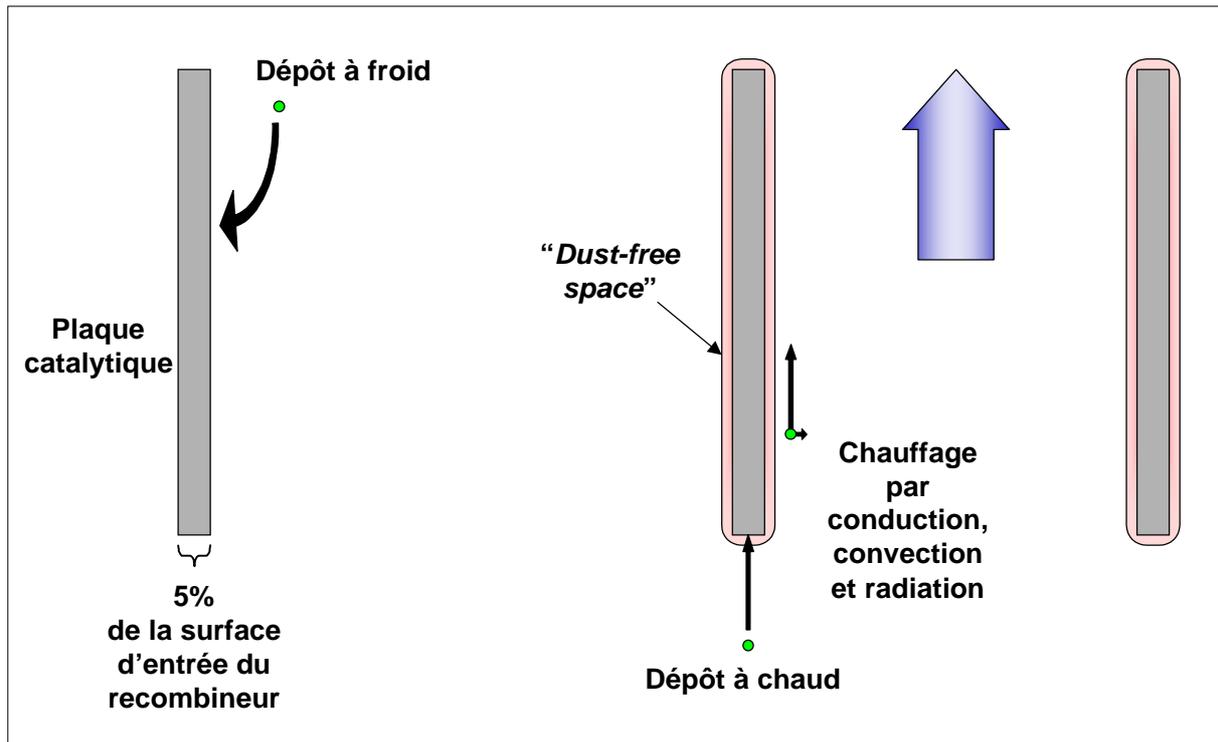
Si les concentrations élémentaires de l'aérosol "accidentel" sont relativement faciles à connaître, la concentration des diverses formes chimiques est beaucoup plus délicate à déterminer. Dans un rapport précédent (Sabroux *et al.*, 1999), nous avons estimé un majorant des masses des divers iodures dans l'atmosphère PHEBUS-FPT1. Les valeurs retenues, extrapolées au cas d'une enceinte de 50 000 m<sup>3</sup>, sont rapportées dans le Tableau XXXI. Ces masses sont limitées par la quantité d'iode entrant dans l'enceinte de confinement. De plus, l'essentiel de cet iode étant sous forme d'iodure de césium (Neeb, 1997), nous avons supposé que seul 10% de cet iode pouvait former de l'iodure d'argent, d'indium ou de cadmium alors que 100% de l'iode pouvait former CsI (ce qui fait un total de 130% de l'iode disponible). Nous ne discutons pas ici la validité de cette extrapolation, que nous pouvons cependant comparer aux données théoriques "terme-source" (Neeb, 1997). Enfin pour calculer les masses en suspension, nous nous sommes placés au pic de concentration qui correspond à la moitié de la masse sortant du circuit primaire (Garnier, 1999).

**Tableau XXXI :** estimation majorante des quantités d'iodure entrant et en suspension dans une enceinte de 50 000 m<sup>3</sup> en cas d'accident (le total atteint 130% de l'iode disponible, *cf.* texte).

Iodure	Masse entrant dans l'enceinte [g]	Masse maximum en suspension [g]
AgI	750	325
InI	750	325
CdI <sub>2</sub>	500	250
CsI	7 000	3 500

L'interaction, par chauffage, des particules d'iodure avec le recombineur pour former des vapeurs s'explique par trois mécanismes représentés sur la Figure 71:

- le dépôt de particules sur le catalyseur initialement froid,
- l'impaction directe des particules sur le catalyseur chaud, et
- la vaporisation et/ou la décomposition thermique des particules d'iodure passant entre les plaques catalytiques.



**Figure 71** : mécanismes conduisant au chauffage des particules en suspension.

#### IV.5.1.1 Dépôt à froid

Le dépôt de particules sur le catalyseur froid n'est *a priori* pas possible, car l'hydrogène précède l'arrivée des particules dans l'enceinte de confinement et permet aux recombineur de s'échauffer (*cf.* Figure 12). Il s'établit donc très vite un gradient de température, avec la thermophorèse<sup>45</sup> qui lui est associée. Cependant, un majorant d'un éventuel dépôt à froid sur les plaques catalytiques peut être calculé en supposant un taux de dépôt par unité de surface équivalent à celui trouvé sur les parois verticales de l'enceinte PHEBUS-FPT1. Ce dernier représente, sur la totalité des 29,4 m<sup>2</sup> de parois verticales, moins de 1% de la masse des particules entrant dans les 10 m<sup>3</sup> de l'enceinte (Garnier, 1999). En supposant que la composition chimique du dépôt soit identique à celle de l'aérosol entrant dans l'enceinte, un majorant de chaque type d'iodure déposé à froid sur les 450 m<sup>2</sup> de plaques catalytiques verticales du réacteur de Neckarwestheim GKN 2 est rapporté dans le Tableau XXXII.

<sup>45</sup> La thermophorèse est la déviation de trajectoire d'une particule dans un gradient de température, la particule subissant une force créée par la différence d'énergie cinétique des molécules gazeuses situées dans le gradient de température. La particule est alors déplacée de la zone chaude vers la zone froide.

**Tableau XXXII** : majorant des quantités d'iodures potentiellement déposés sur les plaques froides.

Iodure	Masse maximum déposée sur les plaques froides [mg]
AgI	23
InI	23
CdI <sub>2</sub>	15
CsI	214

#### IV.5.1.2 Dépôt à chaud

Comme nous l'avons déjà souligné, dans le cas réel, lorsque les particules arrivent vers le recombineur, la concentration d'hydrogène au voisinage de celui-ci est déjà suffisante pour que la réaction d'oxydation de l'hydrogène ait démarré et que les plaques catalytiques soient plus chaudes que le flux gazeux. Or, dans ces conditions, la thermophorèse s'oppose au dépôt des particules sur la plaque chaude. Pour les particules en suspension dans l'enceinte de confinement, de diamètre compris entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ , la thermophorèse prédomine dès des écarts de température de quelques degrés (Chang, 1999 ; Hadida, 1996) : elle oblitère totalement les mécanismes pouvant produire un dépôt (diffusion brownienne et diffusiphorèse). Elle dégage ainsi, autour de la plaque catalytique, un espace exempt de particule appelé "*dust-free space*".

Cependant, le dépôt à chaud ne peut être considéré comme nul : il faut en effet tenir compte de l'impaction directe des particules les plus grosses sur la base des plaques catalytiques et sur les éventuelles aspérités dont les dimensions dépasseraient la largeur du "*dust-free space*". L'épaisseur des plaques à leur base et des éventuelles aspérités est estimée à 0,5mm. Cet encombrement est essentiellement dû au repliement, sur ses quatre cotés, de la plaque de 0,1 mm d'épaisseur. L'espace entre les plaques étant de 10 mm, cela représente donc 5% de l'espace cheminée potentiellement disponible pour un dépôt "à chaud" des particules. Le Tableau XXXIII indique un majorant des quantités d'iodures déposés sur les plaques

chaudes lorsque l'atmosphère accidentelle passe à trois reprises<sup>46</sup> à travers les recombineurs (cette quantité correspond donc à  $3 \times 5\% = 15\%$  de la masse en suspension).

**Tableau XXXIII** : majorant des quantités d'iodures déposés sur les plaques chaudes (voir texte).

Iodure	Masse maximum déposée sur les plaques chaudes [g]
AgI	48,8
InI	48,8
CdI <sub>2</sub>	37,5
CsI	525

#### IV.5.1.3 Vaporisation et décomposition thermique des particules traversant le recombineur

Les particules passant entre les plaques catalytiques chaudes sont chauffées par conduction, convection et rayonnement. L'ensemble des particules en suspension, dont une estimation de la masse est indiquée dans le tableau XXXI, est concerné par ce mécanisme.

Le fait que les précipitateurs thermiques soient déconseillés pour la collecte des particules d'aérosol volatil, à cause d'une possible évaporation (Swift, 1972), laisse à penser que les particules d'iodures peuvent être suffisamment chauffées pour être vaporisées pendant les 125 ms qu'elles passent entre deux plaques catalytiques chaudes<sup>47</sup>. Notons toutefois que la géométrie d'un recombineur (plaques relativement espacées) n'est pas celle d'un précipitateur thermique. Le calcul de la température d'équilibre des particules en sortie de réacteur n'est pas simple, principalement dans notre cas où leur diamètre est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des radiations électromagnétiques<sup>48</sup>. Cependant, d'après Gréhan et Rozé<sup>49</sup>, le temps caractéristique nécessaire pour atteindre l'équilibre radiatif d'une particule de CsI se

---

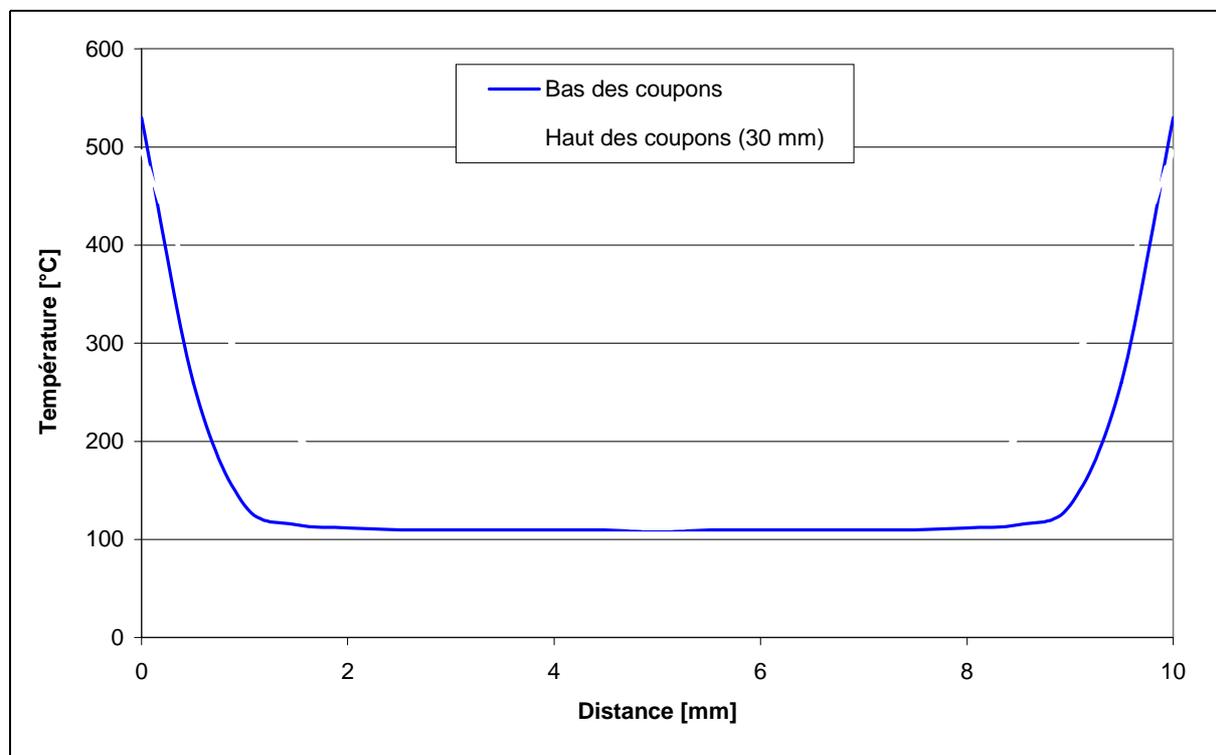
<sup>46</sup> Le recombineur SIEMENS consomme environ les 2/3 de l'hydrogène entrant dans le réacteur catalytique. Pour une atmosphère de départ contenant 20% d'hydrogène par rapport aux incondensables (ce qui correspond à 100% d'oxydation du zirconium), il ne reste plus que 0,5% d'hydrogène par rapport aux incondensables dans l'atmosphère au bout de trois passages, cette valeur correspondant à peu près à la limite de fonctionnement des recombineurs.

<sup>47</sup> Ce temps de séjour dans le réacteur catalytique est déterminé par la hauteur des plaques (139 mm) et la vitesse du gaz en entrée du recombineur (environ  $1,1 \text{ m.s}^{-1}$ ).

<sup>48</sup> La longueur d'onde d'émission du corps noir est  $4,65 \mu\text{m}$  à  $350^\circ\text{C}$  et  $3,32 \mu\text{m}$  à  $600^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à peu près au diamètre des particules d'aérosol, qui est centré entre 2 et  $3 \mu\text{m}$ .

<sup>49</sup> Communication personnelle.

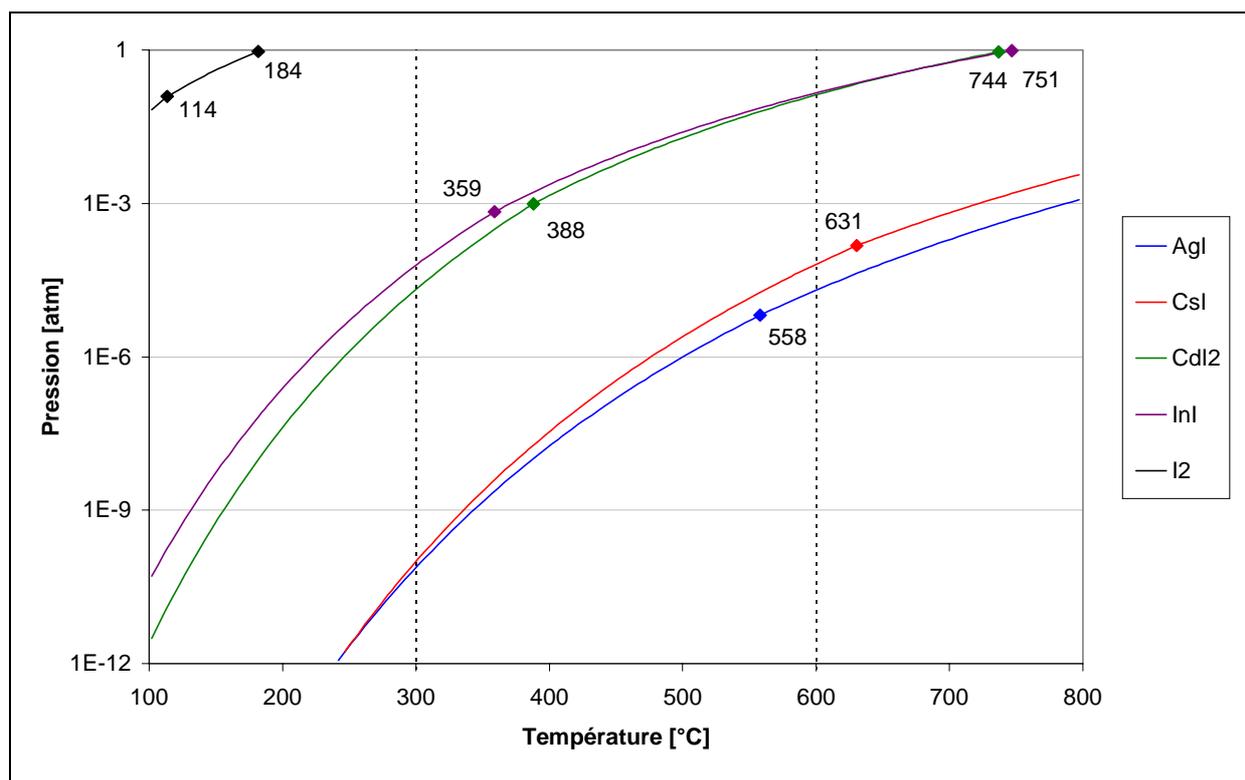
trouvant entre deux plaques à 600°C (dans le vide), est de l'ordre de 100 ms. *A priori*, le temps de séjour des particules dans le réacteur catalytique serait donc suffisant pour qu'elles atteignent à peu près la température des plaques, compte non tenu du fait que la veine gazeuse est, elle, à une température très inférieure (Figure 72).



**Figure 72** : température du gaz dans une veine de 10 mm comprise entre deux coupons catalytiques de 30 mm de haut (calcul CFX, d'après Sabroux *et al.*, 1998a)

Le chauffage des particules d'iodure entraînerait leur vaporisation et leur décomposition thermique. Etant donné les pressions partielles des différents iodures, représentées sur la Figure 73, la vaporisation peut en effet être importante.

Le processus de vaporisation peut éventuellement conduire, lors de la phase de condensation de la vapeur en sortie du réacteur catalytique, à une réduction de la taille initiale des particules, mais ne modifie pas la composition de l'atmosphère. Les vapeurs d'iodure formées peuvent aussi interagir avec la phase active du catalyseur, avec son support et, bien sûr, avec les molécules gazeuses. La stabilité des iodures, en fonction des conditions thermodynamiques régnant dans le réacteur catalytique, est discutée plus loin.



**Figure 73 :** pression de vapeur saturante de différents iodures. Les points de fusion et d'ébullition sont indiqués lorsqu'ils se situent dans l'intervalle de température considéré (et, en particulier, dans l'intervalle retenu pour nos expériences).

#### IV.5.1.4 Bilan

Le Tableau XXXIV rassemble l'estimation majorée des rapports atomiques iode/platine rencontrés dans les trois mécanismes énumérés ci-dessus, et entraînant la formation de vapeurs qui sont des poisons potentiels. Ces valeurs sont à comparer avec celles mises en œuvre dans nos expériences, qui sont rapportées dans la dernière colonne, pour les essais à 600°C. Ce rapport est du même ordre de grandeur pour les expériences à basse température (*cf.* Tableau XXX).

Nous nous apercevons que, dans tous les cas, nous avons largement surestimé la quantité d'iodure ou d'iode, dont les vapeurs produites par vaporisation et décomposition thermique peuvent interagir avec le catalyseur. Nos expériences sont donc plus pénalisantes vis-à-vis d'un empoisonnement du catalyseur que le cas réel.

**Tableau XXXIV** : rapports atomiques iode/platine mis en jeu lors les trois mécanismes entraînant la formation de vapeurs pouvant empoisonner le catalyseur, et rapports expérimentaux utilisés lors des expériences à 600°C.

Iodure ou iode	Rapport atomique iode/platine dans le cas réacteur pour le mécanisme de :			Rapport atomique iode/platine lors de nos expériences à 600°C
	dépôt à froid	dépôt à chaud	vaporisation et décomposition thermique sans dépôt	
AgI	0,05	0,10	0,65	7,1
InI	0,03	0,10	0,64	6,1
CdI <sub>2</sub>	0,03	0,07	0,50	2,9
CsI	0,39	0,96	6,37	8,2
I <sub>2</sub> gaz			0,13	1,1

#### IV.5.2 Calcul de l'équilibre thermodynamique dans le réacteur catalytique

Les concentrations d'espèces condensées et gazeuses présentes dans le réacteur expérimental, et qui sont au contact du catalyseur, peuvent être prédites à l'aide de calculs d'équilibre thermodynamique. Ces calculs de simulation numérique ont été réalisés à l'aide de deux logiciels de la société THERMODATA : COACH et GEMINI I.

COACH, "COmputer Aided CHEmistry", est un système de gestion d'une base de données dédiées aux propriétés thermochimiques des éléments et composés. Relié à une banque de données, il permet d'obtenir l'ensemble des propriétés thermochimiques des substances de la base, ainsi que de leurs réactions. Il permet, de plus, de créer un fichier comprenant toutes les propriétés thermochimiques des espèces, gazeuses ou condensées (solides et liquides) présentes initialement, ou susceptibles de se former à l'équilibre dans le système chimique étudié, ce fichier étant utilisé par un logiciel de calcul d'équilibre.

GEMINI I, “*Gibbs Energy MINImizer*”, est un logiciel de calcul d'équilibre, basé sur une méthode de minimisation de l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) totale du système :

$$\frac{G}{RT} = \sum_i n_i \left( \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln(v_i P) \right) + \sum_j n_j \left( \frac{\mu_j^0}{RT} + \ln(a_j) \right)$$

où :

- $n_i$  est le nombre de moles du composé  $i$  à l'état gazeux [mol],
- $n_j$  est le nombre de moles du composé  $j$  à l'état condensé [mol],
- $\mu_i^0$  est le potentiel chimique standard des composés à l'état gazeux [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ],
- $\mu_j^0$  est le potentiel chimique standard des composés à l'état condensé [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ],
- $P$  est la pression totale [Pa],
- $v_i$  est la fraction molaire du composé  $i$  à l'état gazeux,
- $a_j$  est l'activité du composé  $j$  à l'état condensé (égal à l'unité, dans GEMINI I),
- $R$  est la constante des gaz parfaits [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ], et
- $G$  est l'enthalpie libre du système.

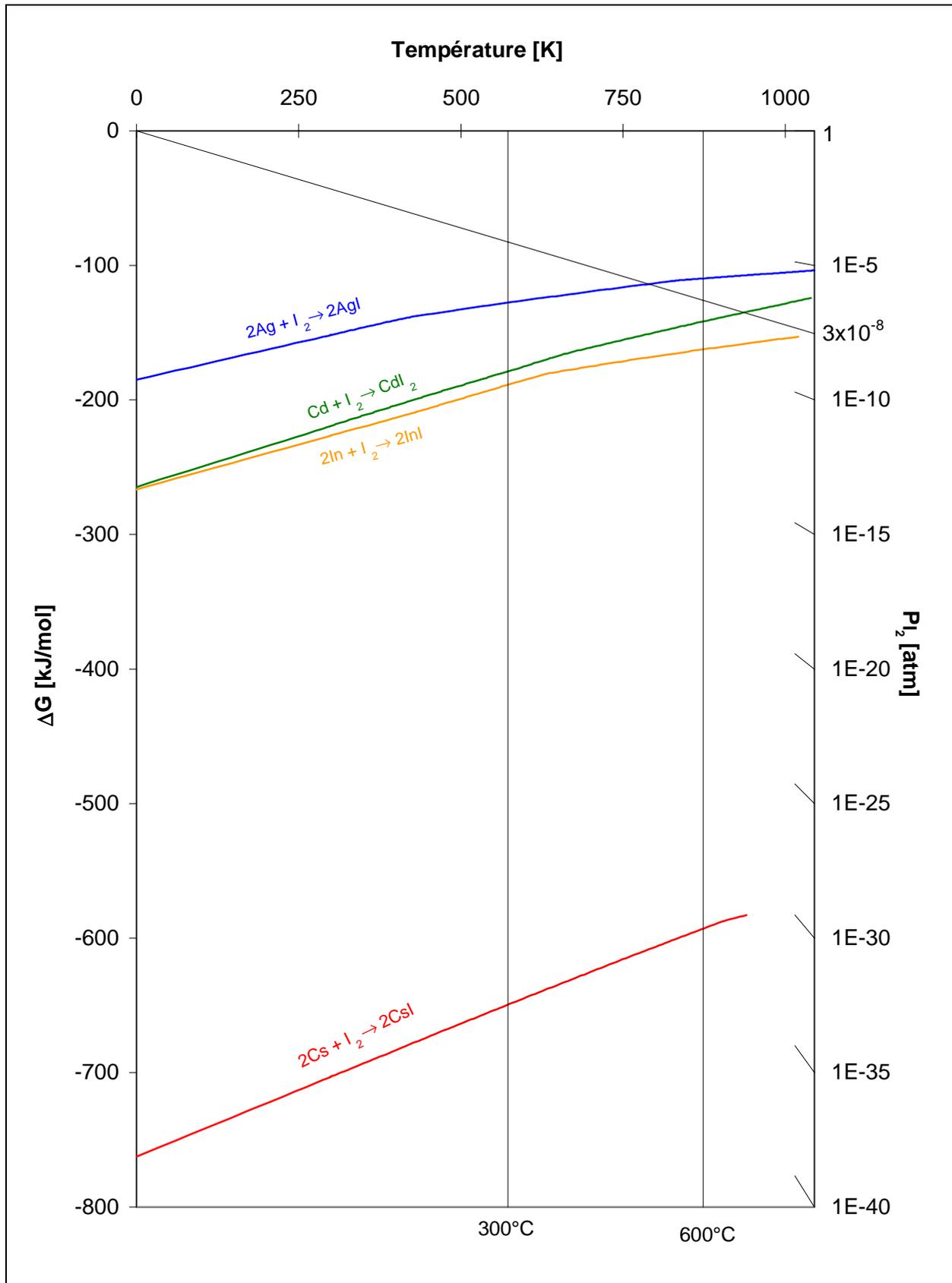
GEMINI I se limite à une approche simplifiée, à savoir phase gazeuse idéale en équilibre avec une ou plusieurs phases condensées d'activité unité. La méthode développée permet de déterminer les paramètres de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire la nature et la composition des phases présentes à une température et sous une pression totale données.

Ces calculs d'équilibre thermodynamique ne permettent pas de prendre en compte une éventuelle adsorption de vapeurs à la surface du catalyseur. De plus, nous avons supposé qu'il ne pouvait pas y avoir de formation de composés chimiques avec le platine et l'alumine présents dans le catalyseur, celui-ci étant uniquement considéré comme facilitant la mise à l'équilibre du système. Cette hypothèse est *a priori* justifiée par le fait que nous n'avons pas trouvé une preuve de la formation de composé du platine ou de l'aluminium avec l'iode : notamment, il n'existe pas d'iodate d'aluminium comme il existe des chlorures ou des sulfates d'aluminium (Li-Dun, 1990). De même, la stabilité des aluminates de métaux alcalins ne dépasse pas le potassium.

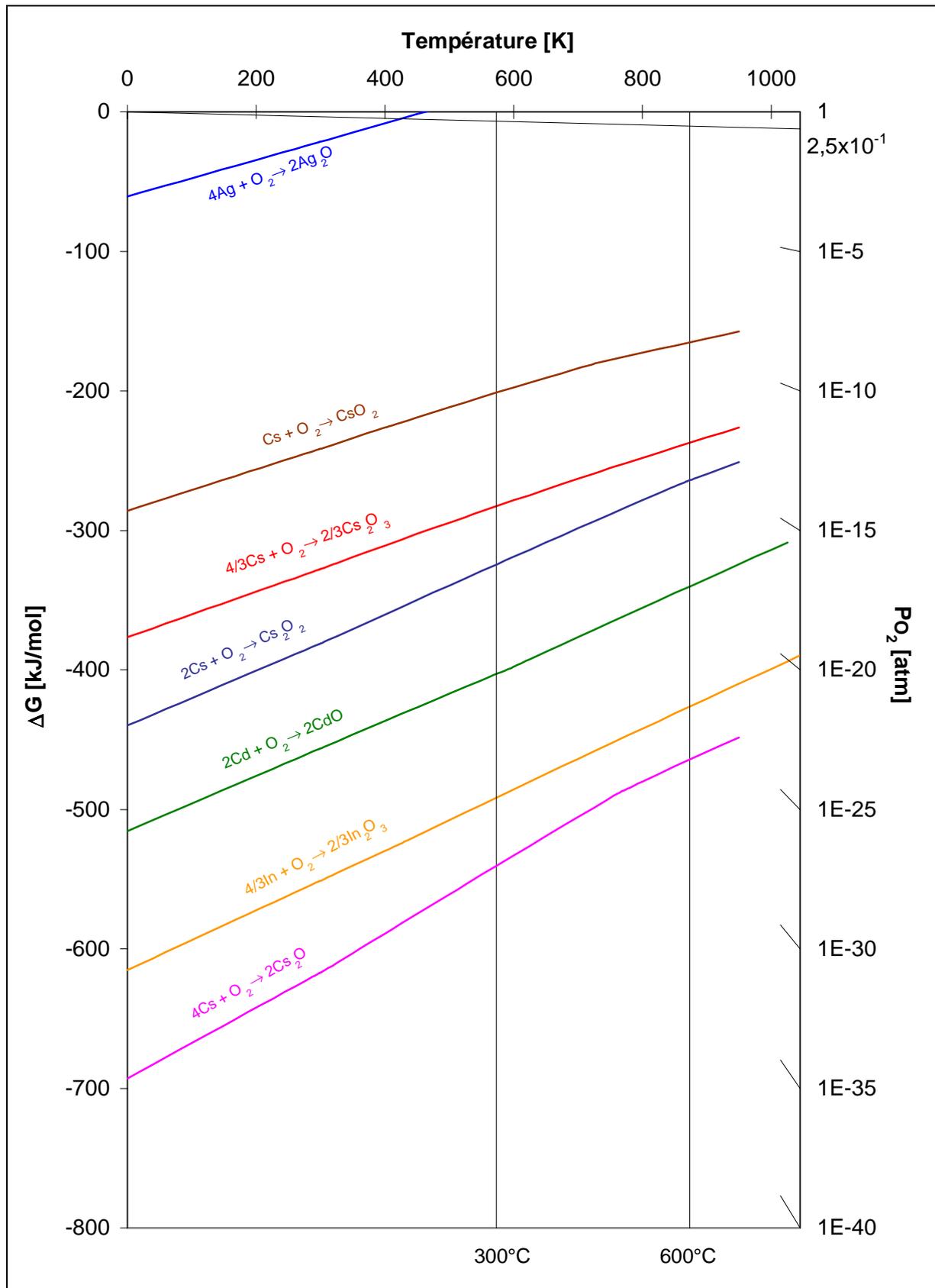
#### IV.5.2.1 Détermination du composé condensé stable

Le composé condensé stable, en fonction du rapport  $P_{I_2}/P_{O_2}$ , est déterminé par l'examen des diagrammes de stabilité des iodures et des oxydes, représentés respectivement sur les Figures 74 et 75. Ces diagrammes  $\Delta G$  vs.  $T$ , dits d'Ellingham, ont été construits à l'aide des données thermodynamiques du logiciel COACH.

La réaction imposant l'équilibre est celle qui a l'enthalpie libre la plus faible à la température considérée ; le composé condensé stable dépend alors de la pression partielle de l'espèce gazeuse entrant en jeu (ici  $I_2$  ou  $O_2$ ). Dans les conditions accidentelles, dont les pressions partielles d'iode moléculaire  $I_2$  et d'oxygène sont représentées par les droites obliques issues de l'origine, seul CsI est stable à 600°C. Les autres formes condensées stables à 600°C sont l'argent et les oxydes d'indium ( $In_2O_3$ ) et de cadmium (CdO). A 300°C, les formes condensées stables sont CsI, AgI,  $In_2O_3$  et CdO. Remarquons que ces diagrammes ne donnent que le composé condensé stable pour des pressions partielles d'iode moléculaire  $I_2$  et d'oxygène fixées, et ne permettent pas de déterminer l'équilibre des autres espèces gazeuses. Dans le cas de notre réacteur expérimental, et par extension du recombineur, la pression partielle d'iode moléculaire  $I_2$  est en revanche fixée par l'équilibre thermodynamique : elle est différente de celle présente, en moyenne, dans l'atmosphère accidentelle (par exemple  $P_{I_2} = 3,0 \times 10^{-8}$  atm dans PHEBUS-FPT1). La stabilité des iodures d'argent et de césium dépend alors de cette pression partielle d'équilibre. Par exemple, si celle-ci est supérieure à  $2,7 \times 10^{-7}$  atm, AgI est stable à 600°C. En présence d'oxygène, InI et  $CdI_2$  ne sont jamais stables, alors que CsI est toujours stable en présence d'iode  $I_2$  gazeux (dans les limites du diagramme, et des hypothèses qui sous-tendent son élaboration).



**Figure 74 :** diagramme d'Ellingham de stabilité de quelques iodures. La pression partielle d'iode de PHEBUS-FPT1 ( $3 \times 10^{-8}$  atm) stabilise tous les iodures en dessous de 600°C, à l'exception de AgI pour les températures supérieures à 515°C.



**Figure 75 :** diagramme d'Ellingham de stabilité de quelques oxydes. La pression partielle d'oxygène de l'atmosphère accidentelle ( $2,5 \times 10^{-1}$  atm) stabilise tous les oxydes, à l'exception de  $Ag_2O$  pour les températures supérieures à  $150^\circ C$ .

#### IV.5.2.2 Calcul de l'équilibre

La prédiction des espèces condensées et gazeuses présentes dans le réacteur à l'instant  $t$  nécessite un calcul complet de l'équilibre thermodynamique, qui a donc été effectué à l'aide du logiciel GEMINI I. Les propriétés thermochimiques des espèces présentes initialement, ou susceptibles de se former à l'équilibre, proviennent de la base de données COACH. *A priori* nous n'avons écarté aucune espèce chimique, si ce n'est les éventuels nitrures et nitrates, peu probables du point de vue cinétique compte tenu de la stabilité de la molécule d'azote.

Les données d'entrée à fournir au logiciel de minimisation de l'énergie libre sont la pression totale et la température d'équilibre, ainsi que le nombre de moles de chaque composé ou élément initialement présent dans le système. Nous sommes partis d'un mélange gazeux dont les fractions molaires, données dans le Tableau XXXV, correspondent à celles du mélange gazeux en amont du réacteur pour les expériences à 600°C (*cf.* Tableau XXIX). Enfin, nous avons utilisé un nombre de moles d'iodure suffisant pour qu'il reste une phase condensée à l'équilibre. Nous avons fixé la pression d'équilibre à une atmosphère, qui est la pression régnant dans le réacteur catalytique, et nous avons effectué le calcul pour plusieurs températures d'équilibre.

**Tableau XXXV** : fractions molaires initiales du mélange gazeux, utilisées pour les calculs d'équilibre thermodynamique.

Fraction molaire d'hydrogène [%]	Fraction molaire d'oxygène [%]	Fraction molaire d'azote [%]	Fraction molaire de vapeur d'eau [%]
7	9	36	48

##### (a) Cas des iodures d'indium et de cadmium

Comme nous l'avons dit plus haut, InI et CdI<sub>2</sub> en présence d'oxygène ne sont jamais stables sous forme condensée, l'équilibre étant complètement déplacé vers la formation des oxydes In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CdO. Les pressions partielles des composés iodés, données par le calcul, dépendent alors des quantités d'iodures introduites à l'état initial. Ces composés, présents dans les deux cas, sont, dans l'ordre décroissant de leur pression partielle, I<sub>2</sub> (plus de 80% de l'iode), HOI, I, HI et OI. Remarquons que si les formes condensées des iodures sont absentes, des formes gazeuses apparaissent à haute température : CdI<sub>2</sub><sup>vap.</sup> (moins de 1% de l'iode à 600°C)

et  $\text{InI}_3^{\text{vap}}$  (en quantité négligeable). Ces résultats sont en accord avec les analyses des formes chimiques effectuées sur les particules en suspension dans H2-PAR, dont les résultats (cf. Tableau VI) n'indiquent pas la présence de InI et  $\text{CdI}_2$ .

(b) *Cas des iodures de césium et d'argent*

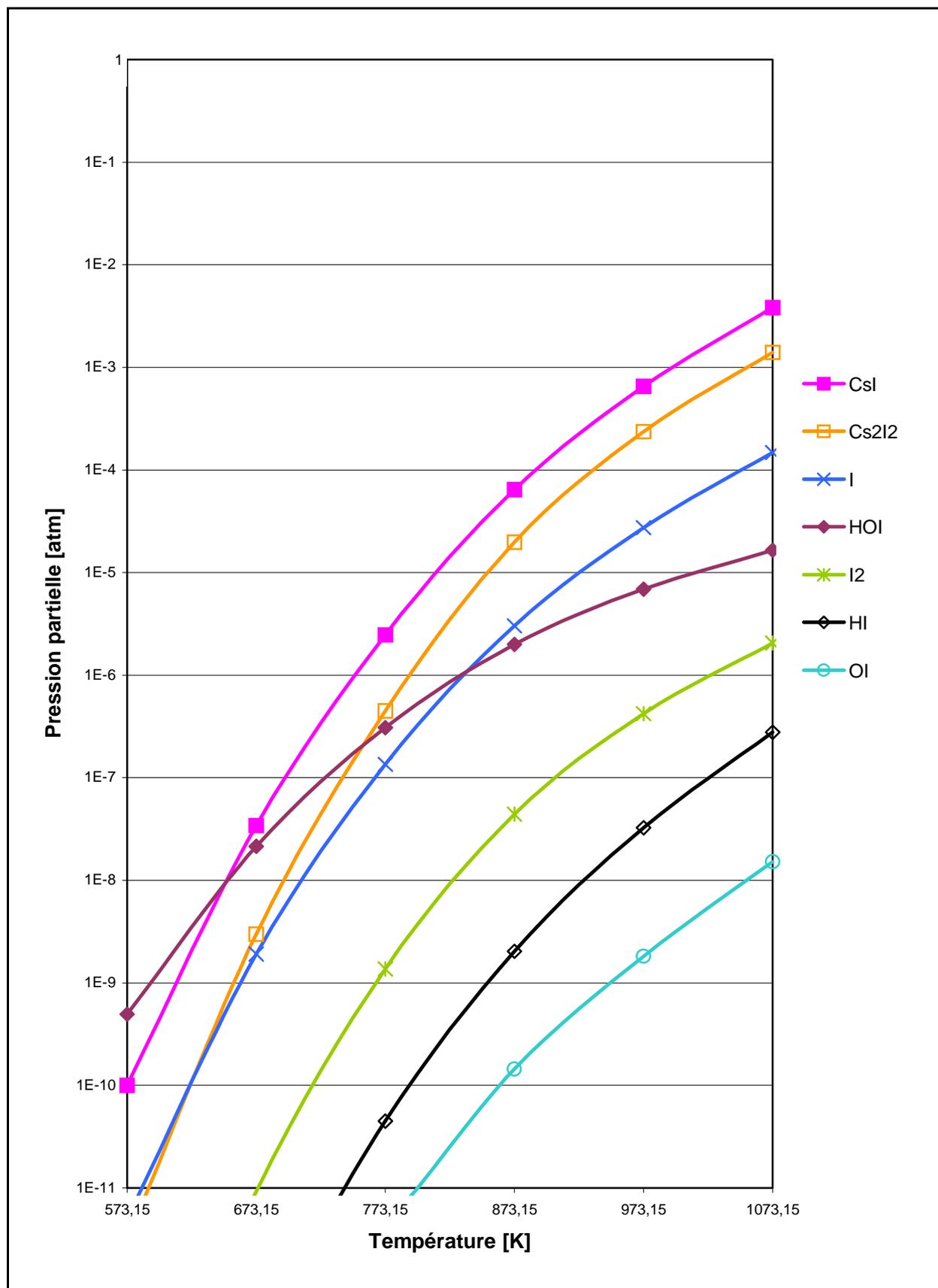
Les pressions partielles d'équilibre, en fonction de la température, des composés gazeux de l'iode en présence d'iodure de césium et d'argent sous forme condensée, ont été calculées avec GEMINI I, et sont rapportées, respectivement, sur les Figures 76 et 77.

Outre les iodures, dont les pressions partielles correspondent à leur pression de vapeur saturante puisque nous sommes à une pression totale de une atmosphère, nous trouvons dans les deux cas I, HOI,  $\text{I}_2$ , HI et OI, par ordre décroissant de pression partielle à 600°C. Toutes ces espèces, hors vapeurs d'iodures, que nous appellerons "composés volatils de l'iode", sont également susceptibles de s'adsorber sur le catalyseur et de l'empoisonner. Le Tableau XXXVI rapporte, pour une température de 600°C, la somme des pressions partielles des composés volatils de l'iode, celle du composé majoritaire (I) et celle du di-iode ( $\text{I}_2$ ). On remarque que ces pressions partielles sont plus importantes que celle du di-iode ( $3 \times 10^{-8}$  atm) régnant en moyenne dans l'enceinte de confinement en cas d'accident à 110°C, et sont donc susceptibles de modifier la fraction volatile de l'iode dans l'atmosphère accidentelle.

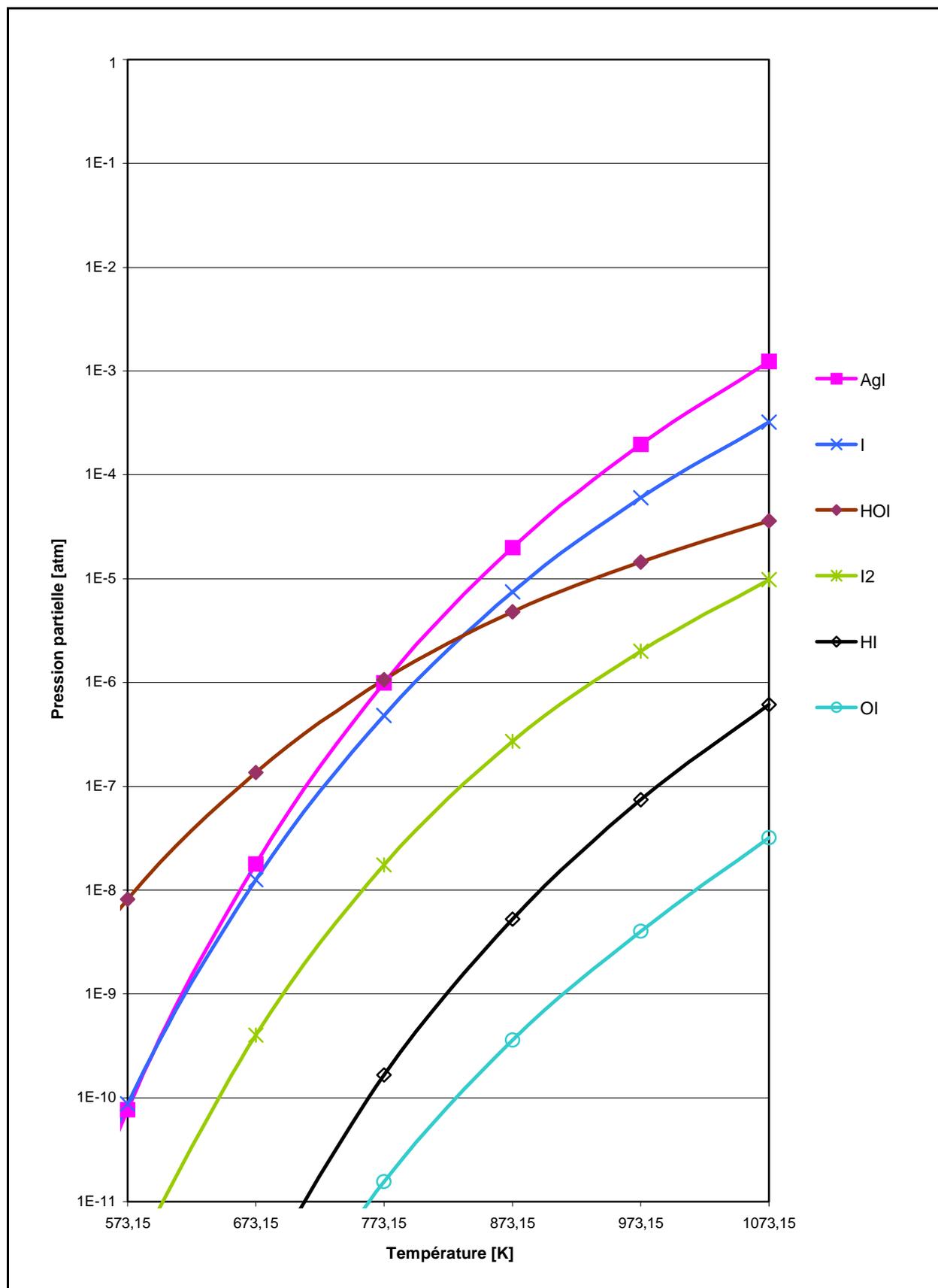
**Tableau XXXVI** : pressions partielles calculées à 600°C des composés volatils de l'iode dans le réacteur catalytique en présence d'une forme condensée de CsI ou AgI.

Forme condensée présente	Ensemble des espèces volatiles de l'iode [atm]	Espèce majoritaire (I) [atm]	Di-iode ( $\text{I}_2$ ) [atm]	Ensemble des espèces volatiles de l'iode, en moyenne, dans l'atmosphère accidentelle ( $\text{I}_2$ ) [atm]
CsI	$5,1 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-8}$
AgI	$1,3 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-8}$

Remarquons enfin que l'iodure de césium en phase gazeuse peut se trouver sous la forme monomère (CsI) mais aussi sous la forme dimère ( $\text{Cs}_2\text{I}_2$ ), qui reste toutefois minoritaire.



**Figure 76 :** pression partielle des composés gazeux de l'iode en équilibre avec CsI condensé, d'après les calculs GEMINI I.



**Figure 77 :** pression partielle des composés gazeux de l'iode en équilibre avec AgI condensé, d'après les calculs GEMINI I.

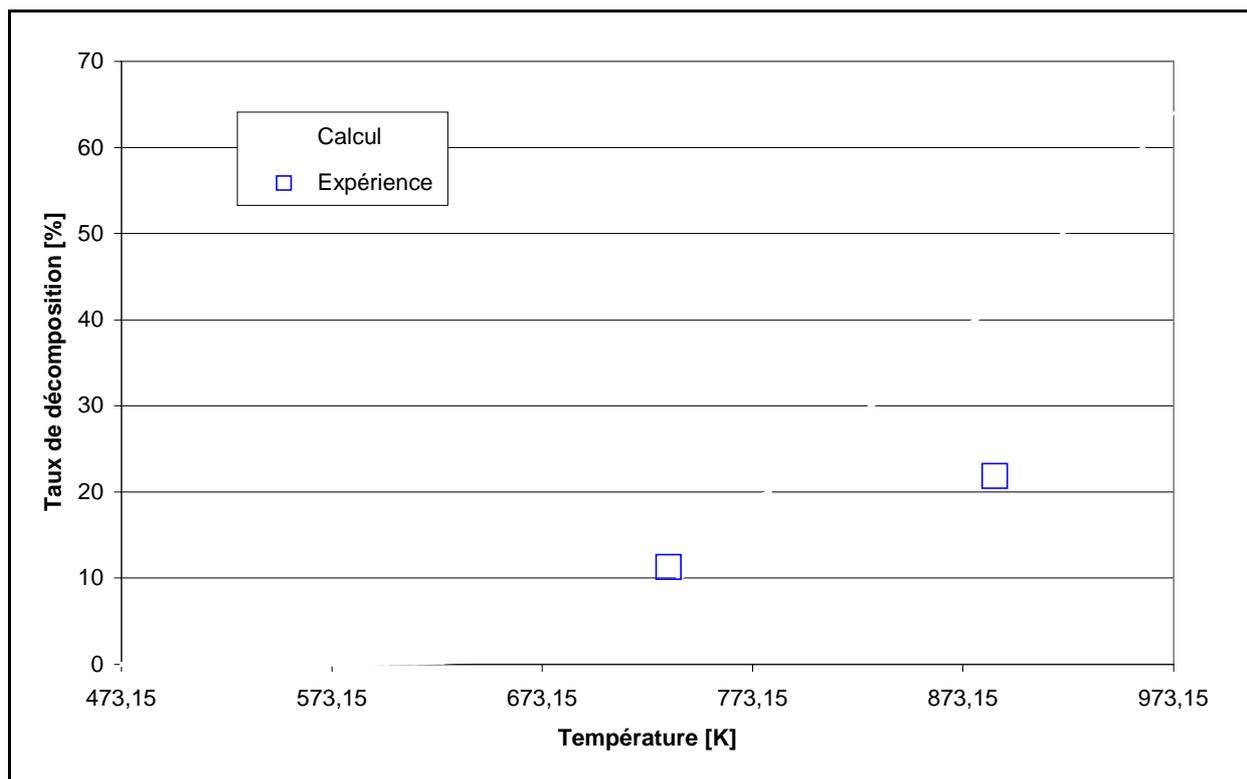
#### IV.5.2.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Le bilan molaire théorique des espèces chimiques en fin d'expérience est donné par le calcul à la température de palier de l'équilibre thermodynamique, qui met en jeu le nombre de moles de gaz porteur ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ) ayant traversé le réacteur tout au long de l'expérience, et le nombre de moles d'iodure introduit initialement dans le réacteur. A basse température, il reste dans tous les cas une phase solide à l'équilibre ( $CsI$ ,  $AgI$ ,  $In_2O_3$  et  $CdO$ ), alors qu'à haute température (c'est le cas à  $600^\circ C$ ), les iodures d'argent et de césium ne sont plus présents sous forme condensée. Pour les quatre iodures, l'ensemble de l'iode se trouve alors sous forme de composés gazeux condensables (iodure) ou plus volatils ( $I$ ,  $HOI$ ,  $I_2$ ,  $HI$  et  $OI$ ).

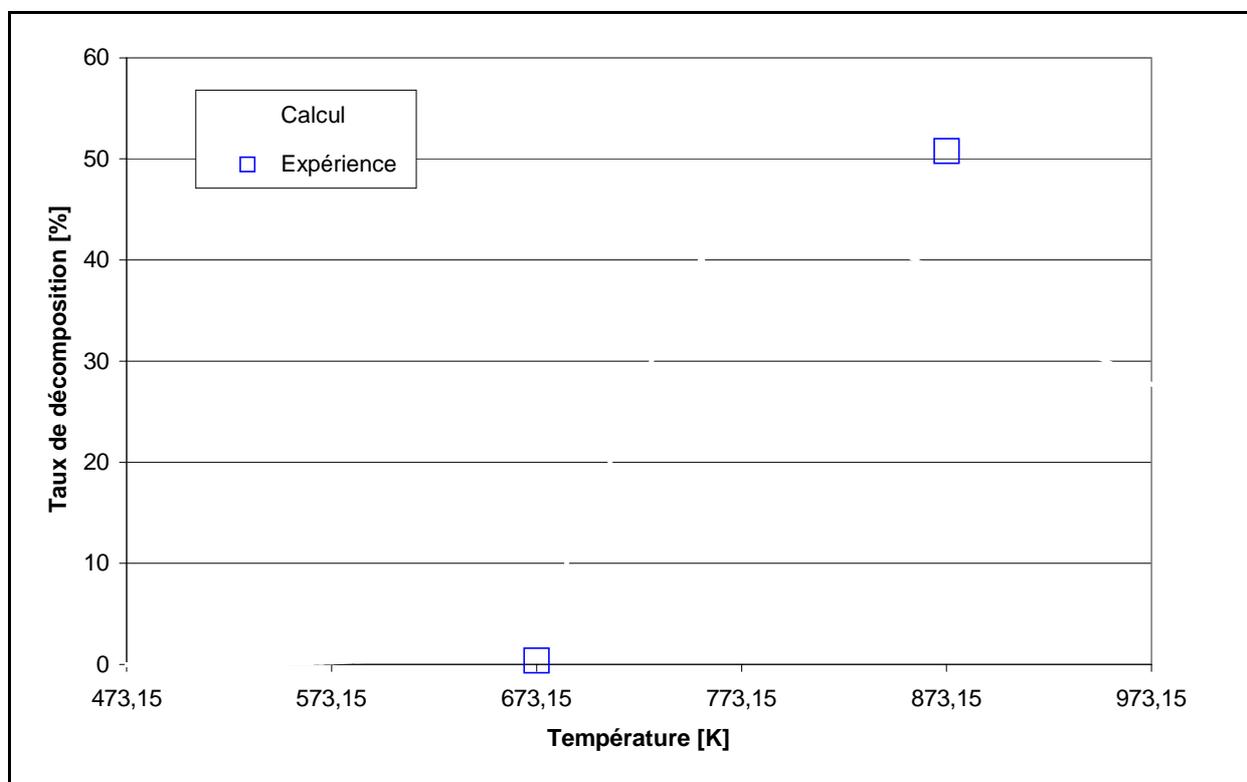
Sur le dispositif expérimental, les composés iodés volatils (au sens où nous les avons définis) sont piégés dans la soude du barboteur, qui se trouve en sortie d'enceinte, tandis que les composés condensables (les vapeurs d'iodure) se déposent sur les parois (à  $120^\circ C$ ) de la tuyauterie en aval du réacteur catalytique. Une petite fraction des composés condensables, correspondant à la pression de vapeur saturante des iodures à  $120^\circ C$ , arrive jusqu'à la solution de soude : elle y est alors piégée, ou se dépose au fond du barboteur si elle n'est pas soluble en solution alcaline.

L'analyse de l'iode et du cation métallique présents dans la solution de soude (*cf.* Tableau XXX) permet de faire le bilan de la quantité d'iodure qui s'est décomposée en espèces volatiles lors de chaque expérience. Ce bilan expérimental est comparé sur les Figures 78, 79 et 80, en termes de taux de décomposition (quantité d'iodure décomposé en forme volatile sur quantité d'iodure initiale), au bilan théorique déduit des calculs d'équilibre thermodynamique.

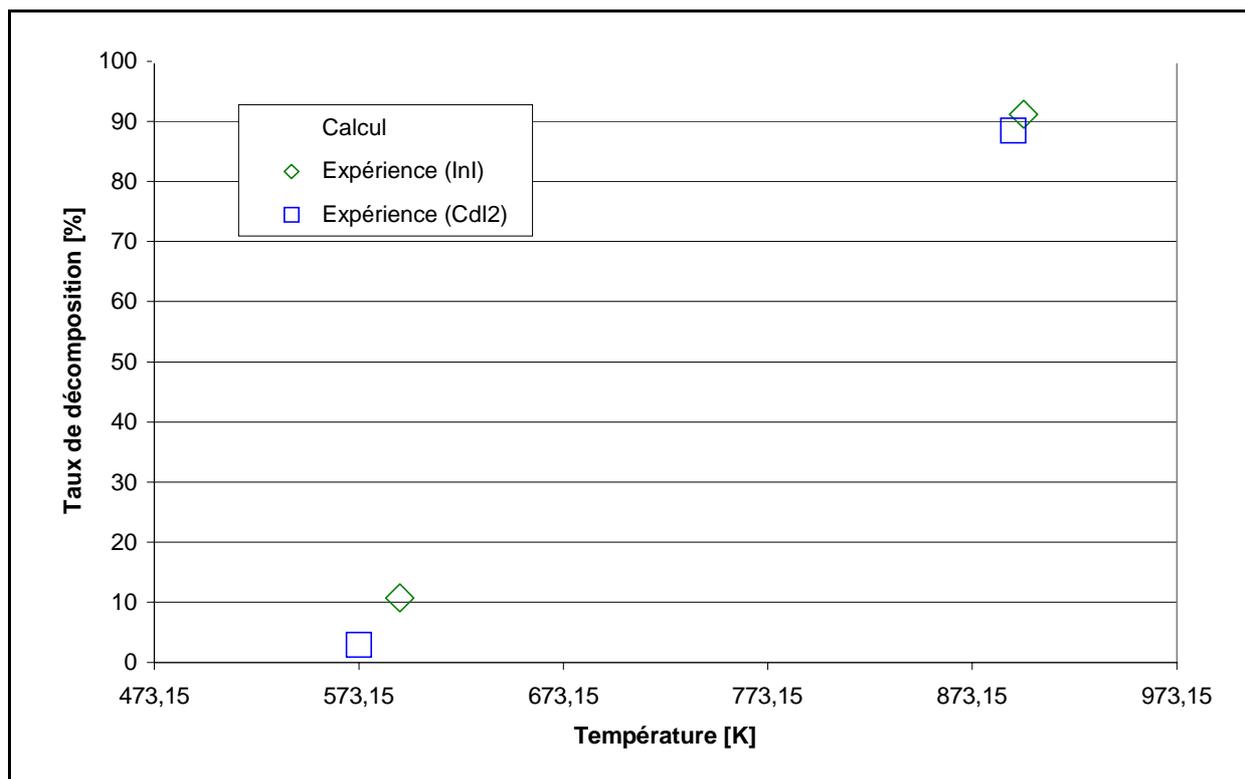
Compte tenu des difficultés habituelles à "boucler" expérimentalement un bilan "iode", les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les calculs théoriques, sauf pour les deux expériences à basse température ( $300^\circ C$ ) mettant en jeu  $InI$  et  $CdI_2$ . Il est probable que la température n'est alors pas suffisante pour que les cinétiques de décomposition des iodures et de formation des oxydes permettent au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique.



**Figure 78** : comparaison des taux de décomposition, expérimental et théorique, de CsI.



**Figure 79** : comparaison des taux de décomposition, expérimental et théorique, de AgI.



**Figure 80** : comparaison des taux de décomposition, expérimental et théorique, de InI et CdI<sub>2</sub>.

### IV.5.3 Interprétation des résultats expérimentaux

#### IV.5.3.1 Cas général

Globalement, mis à part l'expérience à 600°C avec de l'iodure d'argent, nous n'avons pas enregistré de perte significative d'efficacité du réacteur catalytique, du moins dans nos conditions expérimentales (*cf.* Tableau XXX). Compte tenu du régime de diffusion, il est difficile d'extrapoler quantitativement les faibles pertes d'efficacité mesurées lors de quelques essais (jusqu'à 10%, par exemple, pour l'essai à 300°C avec CdI<sub>2</sub>) à une perte d'activité intrinsèque du catalyseur. De plus, un bilan thermique mal équilibré pendant le palier isotherme peut conduire à une légère baisse de la température du catalyseur, génératrice d'une perte d'efficacité apparente. Enfin, la température mesurée est très mal définie à cause des gradients de température importants dans le réacteur catalytique : la température est d'environ 120°C en entrée de réacteur, alors qu'au point de mesure, 5 mm au dessus, elle peut atteindre 600°C pour les expériences à cette température de consigne. On ne peut donc exclure l'existence, en amont ou en aval du point de mesure, de zones beaucoup plus chaudes dans le lit catalytique. Une telle zone, par exemple dans l'essai à 400°C avec AgI qui a montré une perte d'efficacité d'environ 5%, pourrait avoir porté une partie du mélange catalytique au

dessus de la température de fusion de l'iodure, ce "point chaud" se trouvant alors dans les conditions expérimentales de l'essai à 600°C qui a montré un fort empoisonnement.

Les résultats des deux expériences utilisant des paillettes de di-iodure comme précurseur des vapeurs pouvant empoisonner le catalyseur viennent renforcer les conclusions des expériences réalisées avec de l'iode gazeux injecté en amont du catalyseur (*cf.* paragraphe III) : pour des concentrations représentatives, l'empoisonnement du catalyseur par l'iode gazeux est très faible. Cet empoisonnement diminue avec l'augmentation de la température du catalyseur ( $I_2$  désorbant probablement) et, en régime de diffusion, c'est-à-dire pour de hautes températures du catalyseur, cet éventuel empoisonnement est indécélable. Lors de ces deux expériences, nous remarquons que le taux de transfert de l'iode est exceptionnellement bas (4,7% et 2,3%). Cependant, du fait des faibles quantités utilisées et des propriétés physiques du solide mis en œuvre (qui adhère fortement aux parois, et adsorbe la vapeur d'eau), l'incertitude sur les quantités réellement introduites dans le réacteur est très élevée. De plus, les quantités d'iode utilisées étant plus faibles que lors des autres expériences, l'adsorption éventuelle d'une quantité constante d'iode sur les parois froides du banc de test et/ou sur le catalyseur est proportionnellement plus importante.

#### *IV.5.3.2 Cas de l'iodure d'argent*

Les trois expériences réalisées à 600°C avec de l'iodure d'argent, dont l'une (PF5cPtAgI) mettait en jeu quatre fois moins d'iodure que les deux autres, relativement à la quantité de catalyseur, ont donné le même résultat. Au voisinage de la température de fusion d'AgI (558°C), le taux d'oxydation de l'hydrogène chute brutalement, et la température de consigne ne peut être maintenue. Une augmentation de la concentration en hydrogène, qui est le réactif limitant, permet à nouveau d'augmenter la température de la charge catalytique, mais chaque dépassement de la température de fusion d'AgI est suivi d'une brutale chute de la température. En général, l'expérience doit être arrêtée après deux ou trois passages de cette température, car la charge catalytique (catalyseur + iodure) forme, lors de la solidification d'AgI due à la chute de la température, un solide compact (bouchon) qui est expulsé du réacteur.

Il semble qu'un empoisonnement par adsorption forte des espèces volatiles de l'iode (I, HOI,  $I_2$ , HI et OI) ne peut pas être retenu comme explication, car ces espèces gazeuses sont aussi

présentes lors des autres expériences, qui ne montrent pas d'empoisonnement brutal du catalyseur. De plus, lors des expériences utilisant InI et CdI<sub>2</sub>, ces espèces ont probablement une pression partielle plus élevée que lors des expériences AgI à 600°C.

La seule espèce gazeuse présente uniquement lors des essais utilisant AgI est la vapeur d'argent. Aussi, une expérience (PF14PtAg) mettant en œuvre de l'argent solide au lieu de l'iodure d'argent a-t-elle été réalisée mais n'a pas montré de perte d'efficacité du catalyseur.

Finalement, un mouillage mécanique du catalyseur par AgI liquide lors du passage de la température de fusion du composé, mais avant dissociation du liquide en argent et iodes, reste l'unique explication de l'empoisonnement brutal du catalyseur.

Pourtant, deux autres expériences (InI et CdI<sub>2</sub> à 600°C) conduisaient aussi à franchir la température de fusion de l'iodure contenu dans le réacteur ( $T_{\text{fusion}} = 351^{\circ}\text{C}$  pour InI et  $T_{\text{fusion}} = 387^{\circ}\text{C}$  pour CdI<sub>2</sub>), sans pour autant montrer un empoisonnement brutal du catalyseur. Le fait que InI et CdI<sub>2</sub> ne soient pas stables, même à température ambiante en présence d'oxygène, pourrait laisser penser que ces iodures se décomposent pendant la phase expérimentale de montée en température, et qu'ils ne sont plus présents dans le réacteur lors du franchissement de leur température de fusion. Cette hypothèse peut être rejetée au vu des médiocres taux de décomposition mesurés lors des expériences à 300°C (*cf.* Figure 80) et qui sont dus à une cinétique de décomposition lente. De plus, en regardant attentivement les courbes expérimentales des essais CdI<sub>2</sub> à 600°C (Figure A27 de l'Annexe 5) et InI à 600°C (Figure A29 de l'Annexe 5), nous remarquons que la concentration d'hydrogène en sortie de réacteur (premier graphique) augmente légèrement au voisinage de la température de fusion de l'iodure, signe d'une petite perte d'efficacité du catalyseur qui s'estompe par la suite. En fait, pour l'indium et le cadmium, le composé condensé stable étant l'oxyde, il se forme probablement une croûte d'oxyde solide en surface des particules d'iodure, qui empêche l'iodure liquide de mouiller abondamment le catalyseur, n'engendrant ainsi qu'une faible inhibition de l'efficacité catalytique. La présence de cette croûte d'oxyde en surface des particules d'iodure peut en partie expliquer les faibles cinétiques de décomposition des deux iodures d'indium et le cadmium lors des expériences à 300°C. En effet, avant de réagir avec l'iodure, l'oxygène doit diffuser à travers la couche d'oxyde qui forme une pellicule protectrice.

Remarquons, enfin, que le mouillage du catalyseur est facilité par l'établissement d'une dépression qui aspire le liquide dans les pores catalytiques. Cette dépression est causée par le déficit global de molécules de gaz pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène (trois moles de gaz sont consommées alors que la réaction n'en produit que deux). La dépression peut être en partie compensé par le gradient de température existant entre l'intérieur des pores catalytiques et le milieu ambiant, mais ce gradient devrait être de 436°C lors d'une expérience à 600°C, pour équilibrer la dépression due au déficit de molécules gazeuses, ce qui n'est certainement pas le cas.

#### ***IV.5.4 Application au cas du recombineur***

Comme nous l'avons montré, les quantités de précurseurs (iodures) des vapeurs (I, HOI, I<sub>2</sub>, HI, OI et, éventuellement, la vapeur de l'iodure) poisons potentiels du catalyseur, ont été fixées à un niveau très élevé dans nos expériences, si on les compare au cas réacteur. Il en découle des quantités de vapeurs potentiellement poison comparativement beaucoup plus importantes que dans le cas réel. Cependant, à l'exclusion d'une expérience, il n'a pas été mesuré de perte d'efficacité significative du catalyseur, du moins dans nos conditions expérimentales, très proches par ailleurs du cas réacteur. Ce résultat peut donc être étendu aux recombineurs catalytiques qui fonctionnent toutefois de manière moins pénalisante.

L'empoisonnement relevé dans l'expérience à 600°C avec AgI ne peut pas être extrapolé au cas du recombineur, car le mécanisme de mouillage du catalyseur par AgI liquide ne concernerait que les rares particules déposées sur le catalyseur. Or, la quantité, déjà largement majorée, de particules pouvant se déposer dans le cas réel est 50 fois moins importante que la quantité que nous avons utilisée, rapportée à la même quantité de platine (*cf.* Tableau XXXIV). D'autre part, l'impaction des particules se produit essentiellement à la base des plaques catalytiques : un éventuel mouillage du catalyseur situé sur cette partie des plaques laisserait intact la surface supérieure restante.

Enfin, il paraît important de noter que les calculs d'équilibre thermodynamique, confirmés par nos résultats expérimentaux, montrent une incidence du fonctionnement des recombineurs sur la physico-chimie de l'atmosphère de l'enceinte en situation accidentelle. La température élevée régnant à l'intérieur du réacteur catalytique favorise la décomposition des iodures solides en vapeurs volatiles de l'iode. L'extrapolation des facteurs expérimentaux

de décomposition thermique, trouvés lors de notre étude, à la modification du terme-source n'est pas réaliste. En effet, nos expériences fournissent une cinétique moyenne sur une heure<sup>50</sup>, alors que, dans le cas réel, la majorité des particules concernées sont celles qui passent sans se déposer entre les plaques catalytiques en seulement 125 ms. Bien que ce temps puisse être multiplié par trois ou quatre, car l'ensemble de l'atmosphère accidentelle passe trois à quatre fois à travers un recombineur<sup>51</sup>, la différence reste énorme. L'étude de la modification éventuelle du terme-source par le fonctionnement des recombineurs reste donc à faire.

---

<sup>50</sup> Ce temps devrait être ramené à la seule durée pendant laquelle l'iodure est présent sous forme condensée dans le réacteur catalytique, mais nous ne savons pas au bout de quelle fraction d'heure l'iodure condensé disparaît totalement du réacteur catalytique.

<sup>51</sup> Rappelons que le recombineur SIEMENS consomme environ les 2/3 de l'hydrogène entrant dans le réacteur catalytique. Pour une atmosphère de départ contenant 20% d'hydrogène par rapport aux incondensables (ce qui correspond à 100% d'oxydation du zirconium), il ne reste plus que 0,5% d'hydrogène par rapport aux incondensables dans l'atmosphère après trois passages, cette valeur étant à peu près la limite basse de fonctionnement des recombineurs

## **V Conclusion**

L'effet de l'iode et de ses composés sur les catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène apparaît négligeable pour des concentrations représentatives d'un accident grave. Remarquons que ces concentrations sont les concentrations moyennes en iode et en particules dans l'enceinte de confinement en cas d'accident : il ne peut être écarté que, localement, elles soient plus élevées. Cependant, la marge de sécurité est suffisante pour écarter un empoisonnement significatif du catalyseur.

Pour des concentrations plus importantes, l'iode moléculaire gazeux empoisonne totalement, à basse température ( $< 130^{\circ}\text{C}$ ), les catalyseurs à base de platine, alors que les catalyseurs au palladium conservent une activité résiduelle. Les propriétés des catalyseurs bimétalliques Pt-Pd sont intéressantes car elles allient la forte activité du platine à la résistance à l'empoisonnement du palladium.

L'iodure de méthyle  $\text{ICH}_3$  est le seul composé de l'iode présent en cas d'accident et dont l'effet sur les catalyseurs n'a pas été étudié. Cependant, dans les conditions thermodynamiques régnant dans un recombineur,  $\text{ICH}_3$  n'est pas stable : il se décompose en di-iode ( $\text{I}_2$ ), dioxyde de carbone et vapeur d'eau. Nous sommes donc ramenés à l'étude déjà effectuée de l'empoisonnement du catalyseur par  $\text{I}_2$  gazeux. La concentration représentative en iodure de méthyle étant inférieure ou égale à celle de l'iode moléculaire, il est probable, comme le souligne Dewit (1997), que son effet sur les recombineurs soit négligeable en situation accidentelle.

Enfin, les expériences mettant en œuvre des particules d'iodures ont montré une possible incidence du fonctionnement des recombineurs sur la physico-chimie de l'atmosphère de l'enceinte en situation accidentelle. La modification éventuelle du terme-source due à la présence de recombineurs reste à évaluer.



## **Conclusion générale**



Ce travail est partie intégrante d'un programme de recherche, mené conjointement par EDF, l'IPSN et l'IRC, visant à évaluer les performances (efficacité et innocuité) de recombineurs catalytiques destinés à la mitigation du "risque hydrogène" en cas d'accident grave de REP. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à évaluer de manière qualitative et quantitative les risques d'empoisonnement du matériau catalytique incorporé dans certains types de recombineurs industriels, le tout dans un environnement physico-chimique représentatif d'un accident grave.

Une maquette d'enceinte au 1/22<sup>ème</sup> (H2-PAR) a permis de tester des prototypes (modèles réduits) de recombineurs industriels dans une atmosphère représentative, c'est-à-dire incluant, outre l'air, l'hydrogène et la vapeur d'eau, de nombreux gaz, vapeurs et particules dont certains éléments (par exemple Se, Te et I, provenant de la fusion du cœur) sont connus pour être poisons des catalyseurs à base de métaux précieux. Ces expériences, dites "globales", ont permis de mieux comprendre le fonctionnement des réacteurs catalytiques proposés par les industriels ; elles n'ont montré aucune perte significative d'efficacité des recombineurs testés, perte qui puisse être attribuée à un empoisonnement du catalyseur.

Nous avons expliqué cette conservation de l'efficacité des recombineurs industriels en atmosphère représentative par leur fonctionnement en régime de diffusion externe et par les formes chimiques et les faibles quantités des éléments poisons potentiels susceptibles de se déposer en regard de la quantité de catalyseur mise en œuvre.

Des expériences analytiques effectuées sur un réacteur de laboratoire ont complété les données recueillies à l'aide de la maquette. Elles ont permis de mesurer l'activité de catalyseurs génériques exposés à diverses formes physico-chimiques de l'iode considérées comme poisons du catalyseur. Ces résultats expérimentaux ont conforté la conclusion des expériences "globales". Il apparaît que la très bonne résistance à l'empoisonnement des recombineurs est due à leur principe même de fonctionnement, qui empêche un dépôt important de poisons, et aux quantités élevées de catalyseur en regard de celles des poisons potentiels.

De plus, ces expériences analytiques ont permis de différencier, en régime chimique (c'est-à-dire pour des températures inférieures à 130°C), la réponse de diverses phases actives (Pt, Pd et alliages Pt-Pd), supportées par de l'alumine, vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène et de leur empoisonnement par l'iode. Il apparaît ainsi qu'en atmosphère oxydante, sans poison, le platine est deux ordres de grandeur plus actif que le palladium. En revanche, sa résistance à l'empoisonnement par l'iode moléculaire ( $I_2$ ) est plus faible que celle du palladium qui, dans nos conditions expérimentales, conserve une activité non nulle et stable dans le temps. Le résultat le plus remarquable est celui obtenu avec le catalyseur bimétallique (Pt-Pd/ $Al_2O_3$ ), qui ne se comporte pas comme le laisserait prévoir la simple addition de la réactivité des deux éléments. En effet, il allie la résistance à l'empoisonnement du palladium à la forte activité du platine.

L'ensemble de ces résultats constitue une partie de l'expertise qui a permis à l'autorité de sûreté (DSIN) et à EDF de retenir les recombineurs catalytiques comme parade au risque hydrogène, recombineurs dont l'installation est désormais demandée à l'exploitant pour la totalité de son parc.

Enfin, les expériences mettant en œuvre des iodures, interprétées par des calculs d'équilibre thermodynamique, ont montré une possible incidence du fonctionnement des recombineurs sur la physico-chimie de l'atmosphère de l'enceinte en situation accidentelle. L'étude quantitative de la modification éventuelle du terme-source par le fonctionnement des recombineurs reste à faire.

## **Annexes**



## **Annexe 1**

**Les dispositifs d'analyse de l'hydrogène utilisés sur H2-PAR**

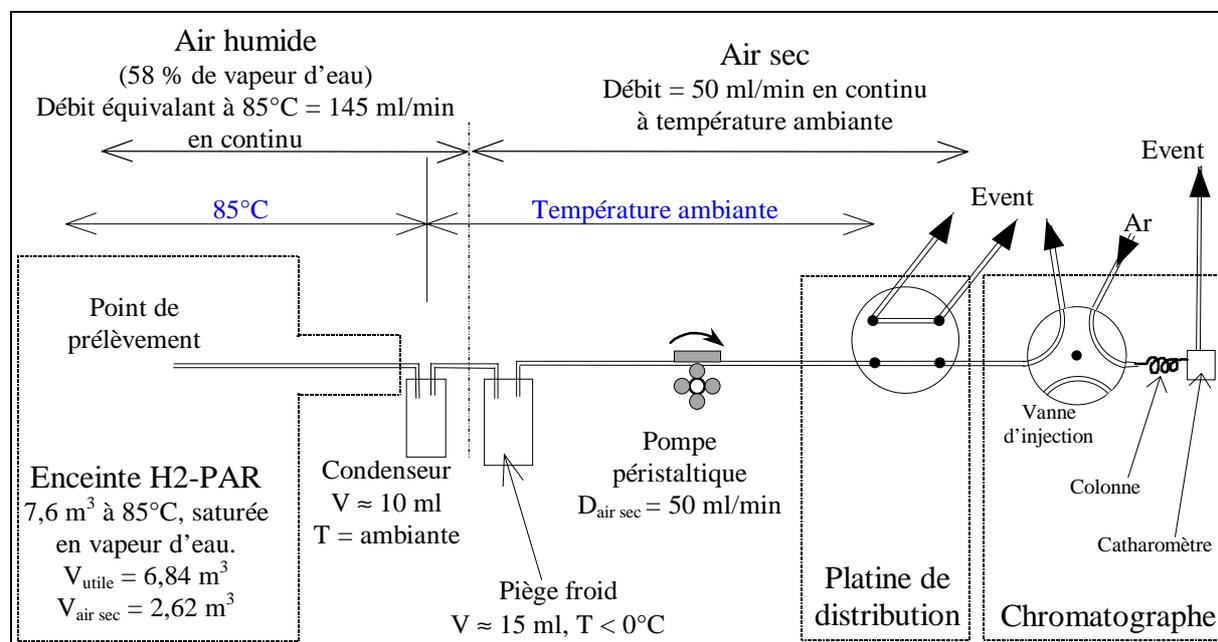


## Introduction

Les mesures de concentration d'hydrogène lors des essais H2-PAR sont assurées essentiellement par deux chromatographes (HEWLETT PACKARD 5890 et 6890) travaillant en phase gazeuse. Accessoirement, un spectromètre de masse (détecteur de fuites LEYBOLD UL 200 réglé sur la masse 2) et un détecteur catalytique dit "pellistor" (centrale de détection MSA GASGARD et son capteur E1) ont été utilisés, afin d'obtenir une analyse en continu de l'hydrogène. Le "pellistor" permet de réaliser une mesure *in situ*, mais son principe catalytique semble *a priori* mal adapté à une expérience visant à quantifier l'empoisonnement de catalyseurs. Les deux autres systèmes cités analysent l'hydrogène hors enceinte, et nécessitent donc le transfert de gaz sec. Cela implique la mise en place de condenseurs et de pièges froids sur les lignes de prélèvement conduisant le gaz de l'enceinte H2-PAR aux analyseurs. Ces analyseurs d'hydrogène ont dû subir quelques modifications en vue de les adapter aux conditions thermodynamiques particulières et aux exigences de l'expérience H2-PAR. La présence des lignes de prélèvement de plusieurs mètres de longueur, comme des volumes morts des condenseurs et des pièges froids, entraîne un temps de transfert par effet "piston" et une dilution des échantillons gazeux prélevés. Ces deux phénomènes ont été quantifiés dans le cas le plus représentatif des essais H2-PAR : atmosphère de l'enceinte saturée de vapeur d'eau à 85°C, soit  $v_{\text{H}_2\text{O}} = 58\%$ .

## Mesure de la concentration d'hydrogène par chromatographie en phase gazeuse

Le système de mesure par chromatographie en phase gazeuse est décrit en détail dans la note de présentation du programme H2-PAR (Studer, 1997) et dans le rapport d'essai E1 (Rongier, 1997). La principale modification apportée aux deux chromatographes (HEWLETT PACKARD 5890 et 6890) contenant chacun deux cellules de mesure (micro-catharomètres) est le raccourcissement maximum des colonnes chromatographiques, afin de bénéficier de la meilleure cadence de mesure envisageable. Ce raccourcissement, rendu possible du fait que les constituants du mélange gazeux ne présentent aucun problème d'identification, est associé au *back flush*, ceci afin d'assurer environ une mesure par cellule et par minute. Une platine de distribution, installée spécifiquement, permet l'orientation séquentielle des prélèvements gazeux vers l'une ou l'autre des cellules de mesure. Le schéma de principe des lignes de mesure des concentrations d'hydrogène est donné sur la Figure A1.



**Figure A1** : schéma de principe des lignes de mesure des concentrations d'hydrogène sur H2-PAR.

Le prélèvement gazeux se déroule de la façon suivante :

- le prélèvement de l'échantillon est assuré en permanence par une pompe péristaltique avec un débit constant de 50 ml/min en gaz sec à température ambiante, ce qui implique un débit de prélèvement de 145 ml/min au niveau de l'enceinte à 85°C, saturée en vapeur d'eau ;
- la vapeur d'eau est piégée dans le condenseur et le piège froid ;
- l'échantillon arrive sur une platine de distribution puis dans le chromatographe, où il est soit rejeté à l'évent soit injecté dans la colonne chromatographique (l'hydrogène est le premier des constituants à être élué en gaz porteur argon sur les colonnes de type 5A utilisées : remplies d'un tamis moléculaire en zéolites — 60/80 mesh).

### **Mesure du temps de transfert**

Les temps de transfert des échantillons gazeux ont été déterminés pour chaque ligne de prélèvement. Pratiquement, nous avons mesuré le temps de transfert en air sec et à température ambiante (20°C) sur toute la ligne de prélèvement puis extrapolé ceux-ci aux conditions de prélèvement des expériences H2-PAR. Le schéma de la Figure A2 présente la méthode utilisée pour déterminer ce temps de transfert. Cette méthode met à contribution les remarquables capacités de détection de l'hydrogène du capteur à semi-conducteur SnO<sub>2</sub> FIGARO TGS 821 (voir, par exemple, Fouletier, 1991).

La séquence expérimentale utilisée est la suivante :

- ❶ mise en place du capteur H<sub>2</sub>,
- ❷ mise en route de la pompe péristaltique et réglage du débit (50 ml/min en air sec),
- ❸ injection d'un échantillon gazeux contenant de l'hydrogène en tête de voie de prélèvement, avec déclenchement simultané du chronomètre,
- ❹ début de la détection de l'échantillon par le capteur H<sub>2</sub>, arrêt du chronomètre.

L'échantillon gazeux injecté en tête de voie de prélèvement correspond à une "bouffée" instantanée de gaz provenant d'une bouteille contenant 0,2 % d'hydrogène dans de l'argon.

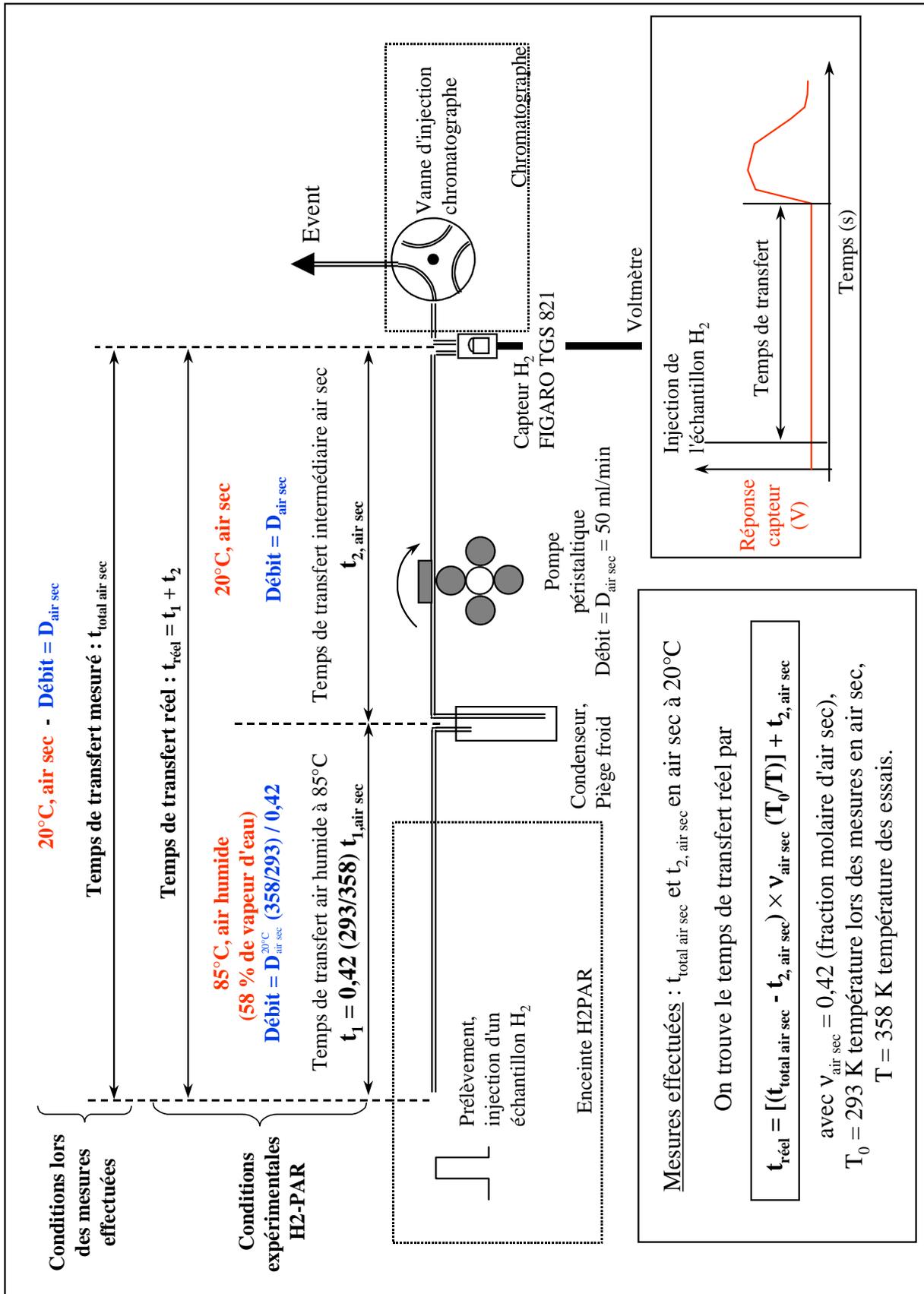


Figure A2 : schéma de principe de la mesure du temps de transfert d'un échantillon.

Lors des essais H2-PAR, les conditions de prélèvement sont différentes de celles que nous avons utilisées : avant les condenseurs et les pièges froids, les échantillons prélevés lors des essais sont à 85 °C et saturés en vapeur d'eau (soit 58% de vapeur d'eau à 85°C et 1 atm). Le débit de prélèvement des échantillons gazeux avant les condenseurs vaut donc  $\frac{1}{v_{\text{air sec}}} \times \frac{D_{\text{air sec}} \times T}{T_0}$ , où  $D_{\text{air sec}}$  est le débit gazeux en air sec (50 ml/min) à la température ambiante  $T_0$  (20°C),  $T$  la température d'essai (85°C), et  $v_{\text{air sec}}$  est la fraction molaire d'air sec ( $v_{\text{air sec}} = 0,42$  dans les conditions H2-PAR).

Pratiquement la détermination du temps de transfert en cours d'expérience H2-PAR a ainsi nécessité la mesure de deux temps de transfert en air sec :

- le temps de transfert total en air sec :  $t_{\text{total air sec}}$ ,
- le temps de transfert en air sec des condenseurs aux chromatographes :  $t_{2, \text{air sec}}$ .

On trouve le temps de transfert réel par,

$$t_{\text{réel}} = [(t_{\text{total air sec}} - t_{2, \text{air sec}}) \times v_{\text{air sec}} (T_0/T)] + t_{2, \text{air sec}}$$

où :

- $v_{\text{air sec}} = 0,42$  fraction molaire d'air sec (à 85°C sous 1 atm saturée en vapeur d'eau),
- $T = 358$  K température d'essai, et
- $T_0 = 293$  K température ambiante lors des mesures des temps de transfert.

Le Tableau AI synthétise les résultats obtenus. L'incertitude des résultats rassemblés ci-dessous est principalement due au réglage des débits par débitmètre à bulle : elle est estimée à  $\pm 3$  secondes.

**Tableau AI** : temps de transfert expérimentaux.

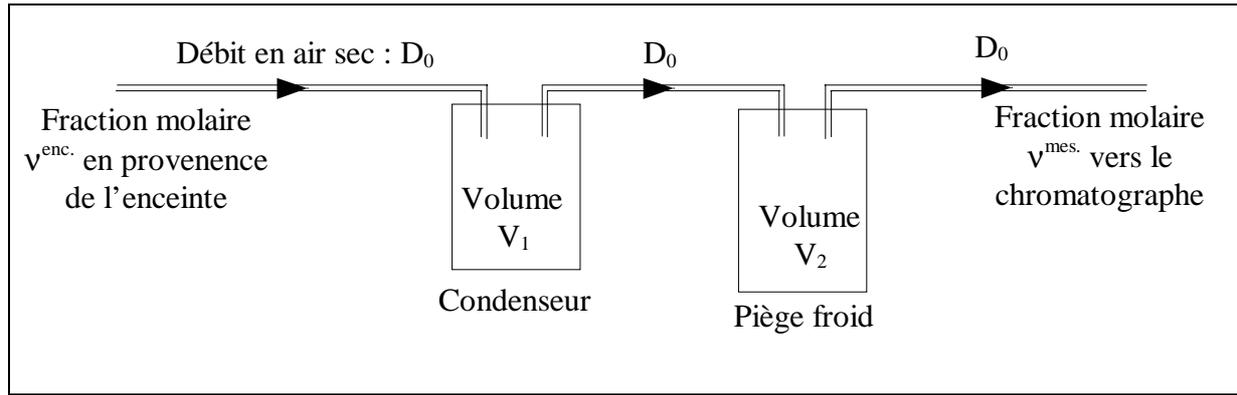
Voie	Position platine	Hauteur [cm]	Temps de transfert total en air sec, $t_{\text{total air sec}}$ [s]	Temps de transfert intermédiaire en air sec, $t_{2, \text{air sec}}^*$ [s]	Temps de transfert réel, $t_{\text{réel}}$ [s]
V2	1	66,5	85	57	67
	3	66,5	82	57	66
V3	2	190	93	59	71
	4	190	89	55	67
V8	1	240	116	57	77
	3	240	103	57	73
V6	2	146	89	60	70
	4	146	89	60	70
V10	1	150	91	57	69
	3	150	87	57	67
V9	2	150	95	57	70
	4	150	102	57	72
V7	1	6	73	58	63
	3	6	70	55	60
V5	2	150	77	52	60
	4	150	80	55	61
MOYENNES			<b>89</b>	<b>57</b>	<b>68</b>

\* Temps mesuré entre l'entrée du condenseur et le chromatographe (voir texte).

Ces temps de transfert sont utilisés dans les rapports d'essais H2-PAR édités à partir du moment où ils ont été connus, et dans ce document pour recalibrer les différentes mesures chromatographiques dans une référence de temps cohérente.

### Dilution du mélange dans les pièges froids et les condenseurs

Les volumes morts créés par les condenseurs (environ 10 ml) et les pièges froids (environ 15 ml) montés en série entraînent une dilution des échantillons gazeux prélevés dans l'enceinte. Une ligne de mesure d'hydrogène peut être modélisée selon le schéma de la Figure A3.



**Figure A3** : schématisation d'une ligne de prélèvement d'hydrogène.

En supposant la dilution dans les volumes morts comme idéale, les fractions molaires en entrée et en sortie de la ligne de mesure satisfont l'équation différentielle :

$$\frac{v_i^{enc.}}{v_{sec}} = v_i^{mes.} + \frac{V_1 + V_2}{D_0} \frac{dv_i^{mes.}}{dt} + \frac{V_1 V_2}{D_0^2} \frac{d^2 v_i^{mes.}}{dt^2} \quad (A1)$$

où :

- $v_i^{enc.}$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$  dans l'enceinte H2-PAR (soit en amont des volumes morts),
- $v_i^{mes.}$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$  "vu" par l'analyseur (aval des volumes morts),
- $v_{sec}$  est la fraction molaire d'incondensables (constante au cours d'un essai H2-PAR),
- $V_1$  et  $V_2$  sont, respectivement, le volume du condenseur et du piège froid, et
- $D_0$  est le débit volumique des incondensables dans la ligne de mesure.

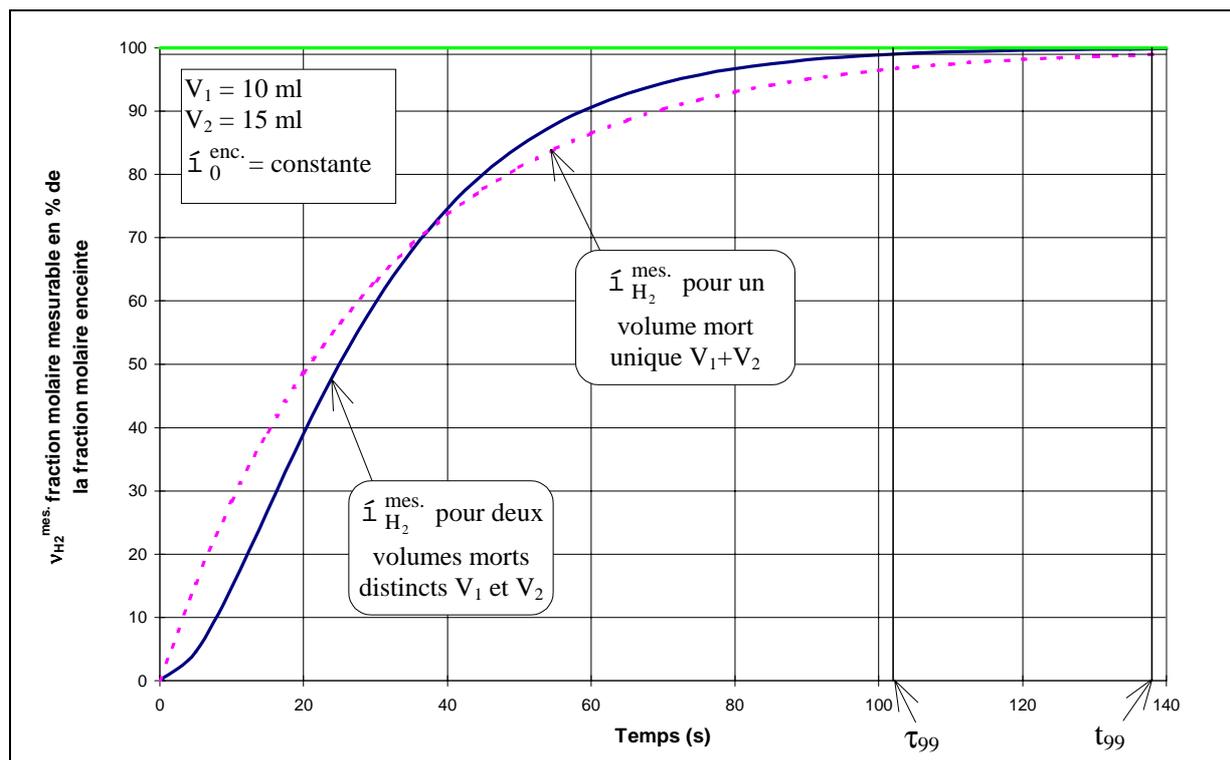
Si la fraction molaire en hydrogène dans l'enceinte est constante et vaut  $v_0^{enc.}$ , la fraction molaire mesurée  $\hat{1}_{H_2}^{mes.}$  est donnée par la relation :

$$v_{H_2}^{mes.} = \left( \frac{v_0^{enc.}}{v_{sec}} - v_0^{mes.} \right) \left( 1 - \frac{V_1}{V_1 - V_2} e^{(-\frac{D_0}{V_1}t)} + \frac{V_2}{V_1 - V_2} e^{(-\frac{D_0}{V_2}t)} \right) + v_0^{mes.} \quad (A2)$$

où  $v_0^{mes.}$  est la fraction molaire d'hydrogène dans le condenseur et le piège froid au moment du démarrage de la pompe péristaltique.

Pour une fraction molaire d'hydrogène constante dans l'enceinte, on peut déterminer un temps de renouvellement, noté  $\tau_{99}$ , au bout duquel la fraction molaire mesurable  $v_{H_2}^{mes.}$  représente 99% de la fraction molaire dans l'enceinte. Pour un condenseur de volume  $V_1 = 10$  ml et un

piège froid de volume  $V_2 = 15$  ml, on trouve  $\tau_{99} = 102$  s. Une expression simple d'un majorant à  $\tau_{99}$  est  $t_{99} = -\ln(0,01)(V_1+V_2)/D_0 = 138$  s. Il correspond à un temps de renouvellement de 99% d'un volume unique égal à la somme des volume  $V_1$  et  $V_2$ . Ce temps de renouvellement correspond à deux ou trois mesures chromatographiques. La Figure A4 représente, au cours du temps, la fraction molaire mesurable  $v_{H_2}^{mes.}$  pour deux volumes morts  $V_1$  et  $V_2$  distincts et pour un seul volume mort  $V_1+V_2$ .



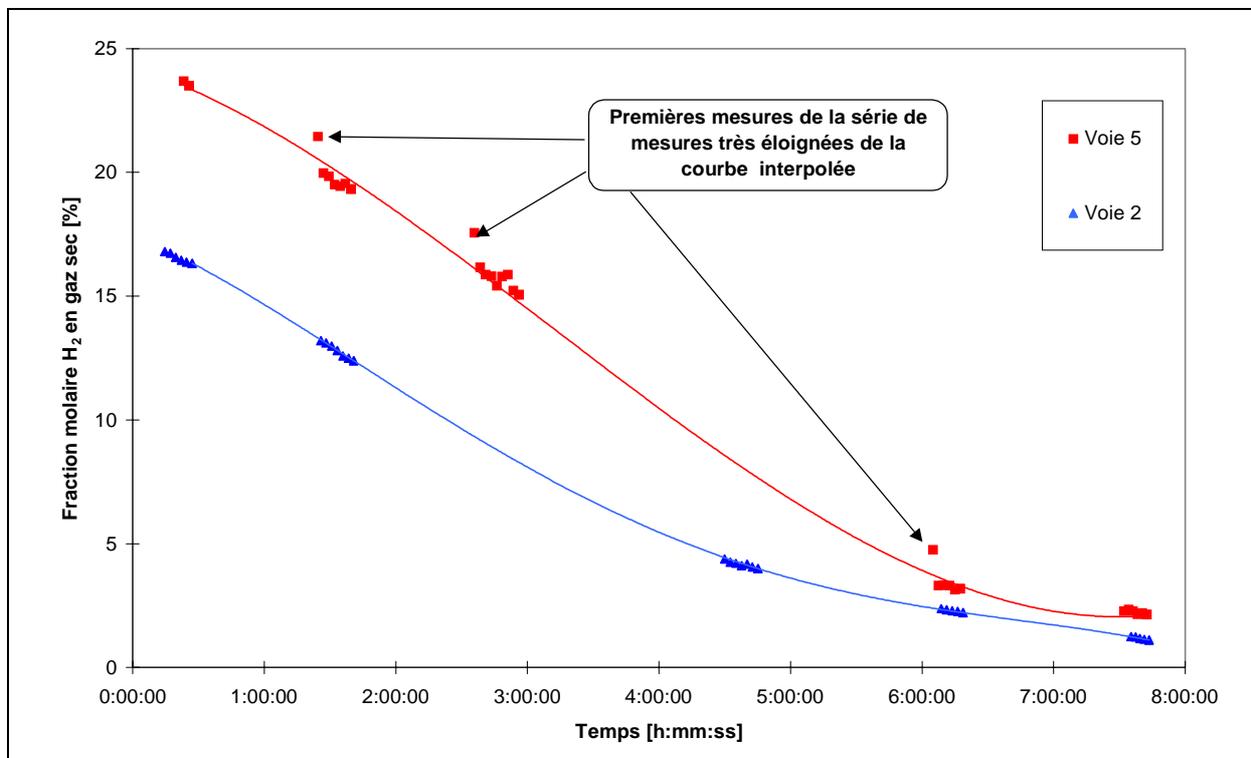
**Figure A4 :** fraction molaire d'hydrogène calculée en sortie de ligne de prélèvement.

Nous avons considéré les volumes du condenseur et du piège froid comme constants, or ceux-ci diminuent du fait de la condensation de la vapeur d'eau. Lors d'un essai H2-PAR, une heure de pompage à environ 50 ml/min est nécessaire par ligne de prélèvement : il ne s'est alors condensé au total que 3,3 ml d'eau et de glace répartis entre le condenseur et le piège froid. Cette variation de volume ne représente que 15 % du volume total condenseur et piège froid, c'est pourquoi nous la négligeons.

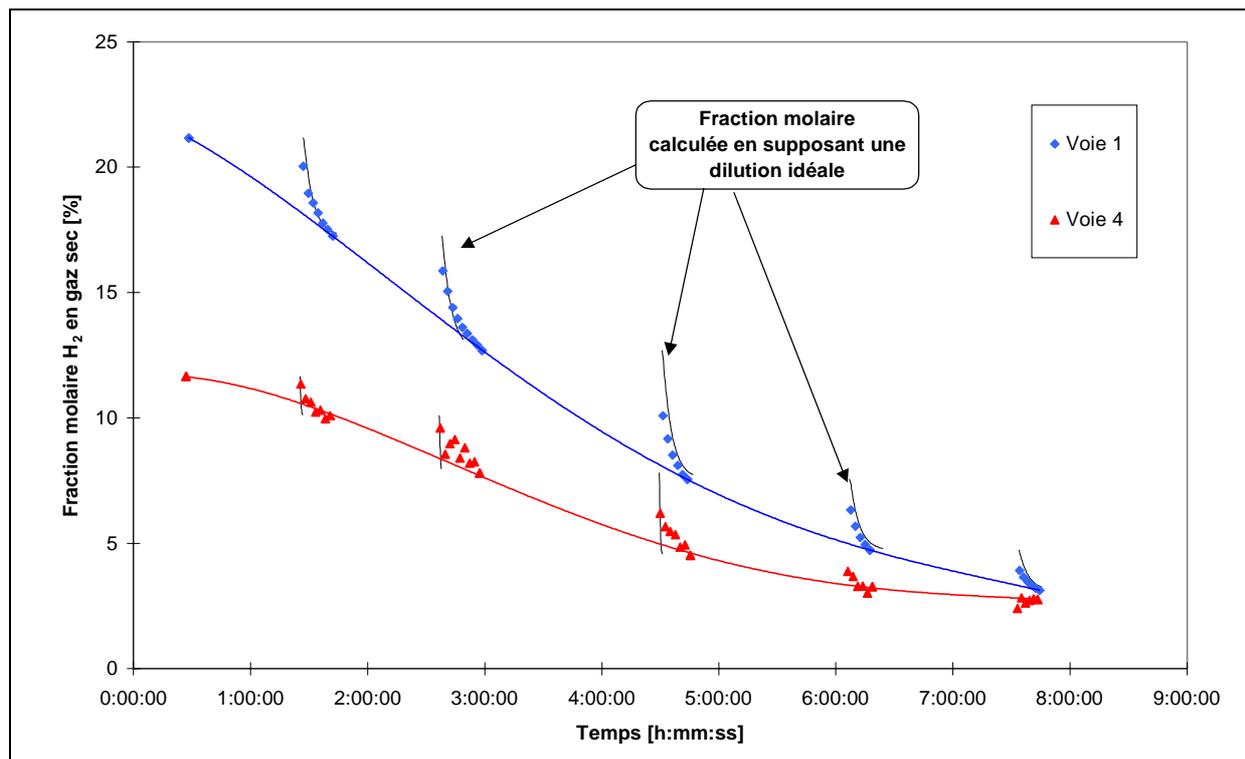
Les conditions expérimentales considérées ci-dessus (concentration en hydrogène dans l'enceinte constante) sont proches de celles rencontrées lors des essais PHEB02 et PHEB03, dont le but était la qualification du porte-coupons catalytiques et de l'instrumentation

associée, destinés à l'essai FPT2 dans PHEBUS-PF. En effet, la cinétique de recombinaison très lente, due à la petite taille des coupons catalytiques, a imposé de mesurer les concentrations en hydrogène par séries d'une dizaine de minutes chacune. Entre chaque série, les pompes péristaltiques de prélèvement étaient arrêtées. Lors d'une série de mesures, la concentration d'hydrogène au point de prélèvement pouvait être considérée comme constante.

Quelques fractions molaires en hydrogène, mesurées lors de PHEB02 sont données à titre d'exemple sur les Figures A5 et A6. Elles permettent de constater le phénomène de dilution de l'échantillon dans les condenseurs et les pièges froids. En effet, les premières mesures de chaque série sont souvent éloignées des courbes interpolées sur les dernières mesures de la même série. Nous avons tracé sur la Figure A6 les fractions molaires mesurables données par la formule (A2), en supposant une dilution idéale. Pour ce calcul, nous avons supposé que les fractions molaires dans les lignes de prélèvement ne varient pas lorsque le pompage est arrêté. Nous avons donc négligé une éventuelle diffusion des gaz le long de la ligne quand les pompes sont stoppées. La voie 1 était équipée d'un condenseur de grand volume (230 ml), ce qui explique des temps de renouvellement relativement plus importants.



**Figures A5** : mesures d'hydrogène sur les voies 2 et 5 lors de PHEB02.



**Figures A6** : mesures d'hydrogène sur les voies 1 et 4 lors de PHEB02.

Les réponses des lignes de prélèvement sont très variables et sont loin, pour certaines, de la réponse idéale donnée par le calcul ci-dessus. En particulier, la dilution dans les condenseurs et les pièges froids n'est pas du tout idéale, et varie d'une ligne à l'autre. Il faut souvent attendre la seconde mesure de la série (voie 5), et parfois même plus (voie 4), avant de retrouver la fraction molaire supposée dans l'enceinte, qui est donnée par les courbes interpolées. Le cas de la voie 1 est particulier, puisque cette voie était équipée d'un grand condenseur de 230 ml (volume mort dix fois supérieur à celui des autres voies). Le phénomène de dilution est dans ce cas très marqué, et plus proche du cas idéal.

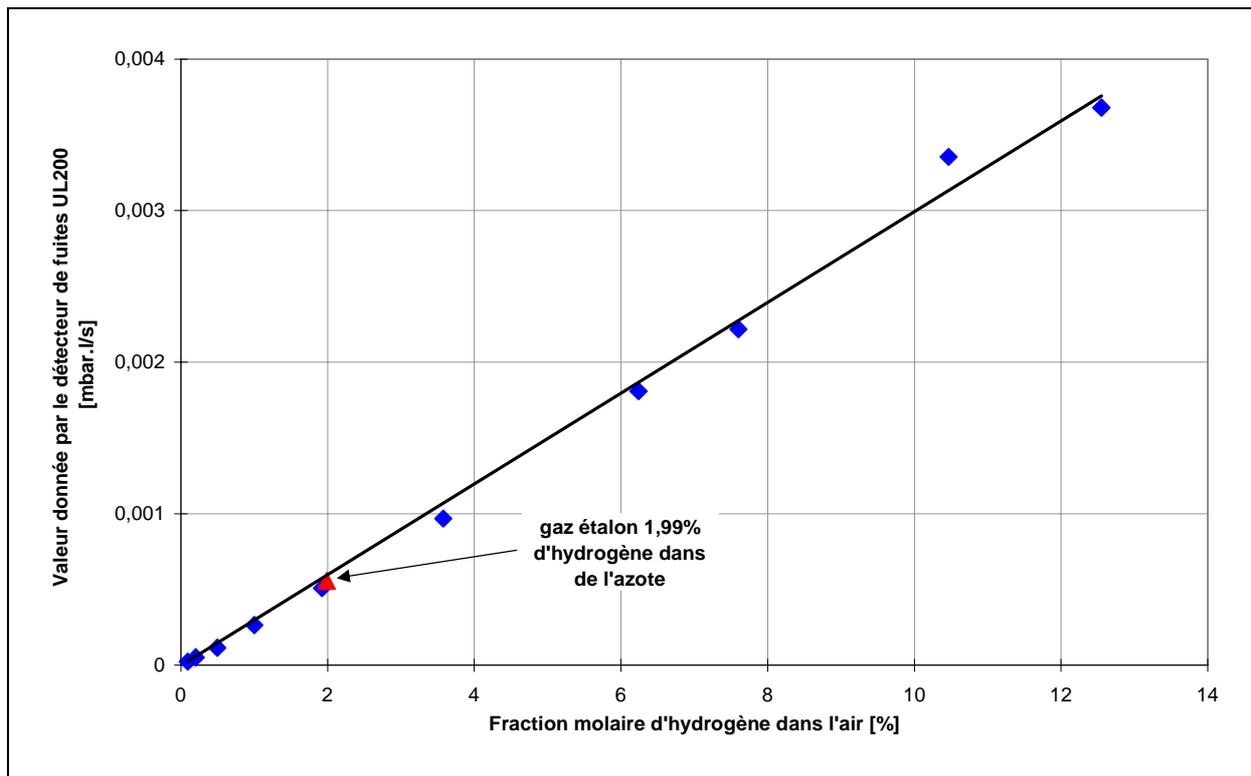
### Conclusion sur les mesures de chromatographie en phase gazeuse

Sur H2-PAR, les analyses d'hydrogène en chromatographie en phase gazeuse sont faites hors enceinte et en air sec, ce qui suppose des temps de transfert et une dilution des échantillons gazeux analysés. Les temps de transfert sont actuellement bien connus et systématiquement pris en compte. Le phénomène de dilution semble plus difficile à appréhender, mais il est clair qu'il perturbe les premières mesures effectuées après un brutal changement de concentration, comme lors de l'injection d'hydrogène. Il apparaît alors que les premières (2 ou 3) mesures après l'injection ne peuvent pas être considérées comme représentatives des concentrations

réelles d'hydrogène dans l'enceinte (soit 2 à 3 minutes de temps de latence), d'où l'intérêt des systèmes de mesure en continu présentés ci-dessous, notamment pour l'étude de phénomènes transitoires comme l'inflammation du mélange gazeux. La chromatographie en phase gazeuse restant garante de la qualité de l'analyse (au niveau du détecteur catharométrique après séparation), c'est en fait à l'association des deux méthodes (continue et discontinue) ou même des trois (en ajoutant le capteur continu *in situ*) que l'on doit les performances de l'équipement analytique de H2-PAR.

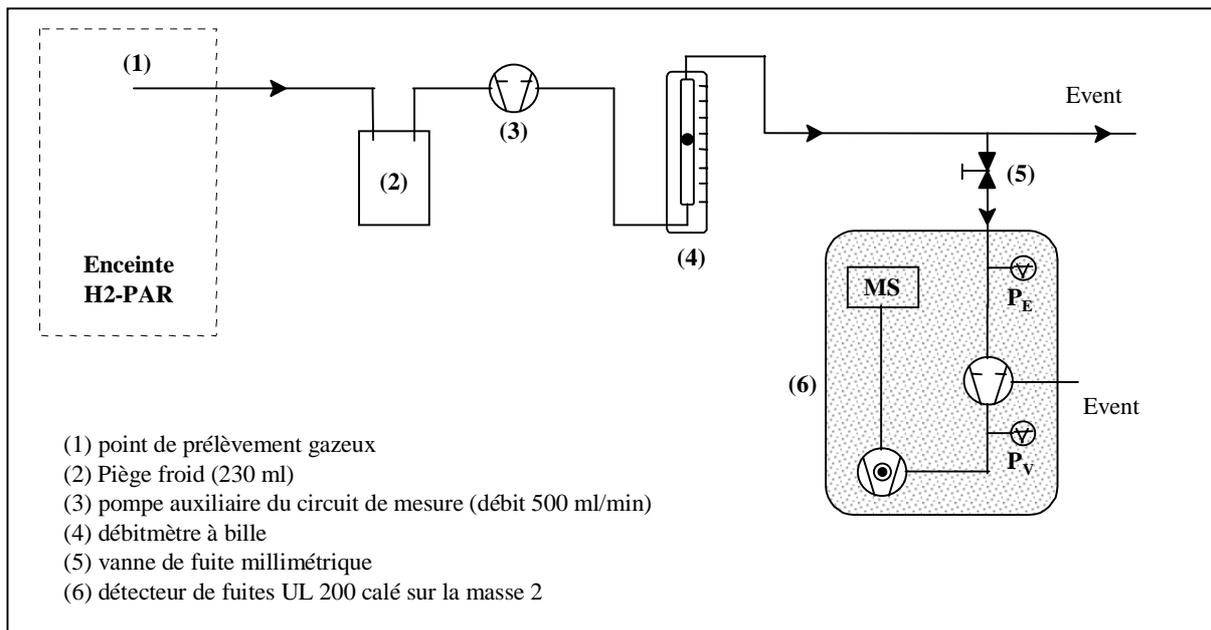
### Mesure de la concentration d'hydrogène par spectrométrie de masse

Lors de plusieurs expériences sur H2-PAR, la concentration d'hydrogène a été analysée en continu au moyen d'un détecteur de fuites LEYBOLD UL200 dont le spectromètre de masse est calé sur la masse 2. La tête d'injection standard, ou "renifleur", du détecteur de fuites a été remplacée par une vanne millimétrique.



**Figure A7** : vérification de la linéarité du détecteur de fuites modifié LEYBOLD UL200. Les mélanges gazeux utilisés sont réalisés au moyen de débitmètres massiques préalablement étalonnés.

Celle-ci permet d'injecter un débit gazeux moindre dans l'appareil, et donc d'éviter la saturation du spectromètre de masse pour les concentrations relativement élevées rencontrées dans H2-PAR. Nous avons vérifié la linéarité de la réponse du détecteur de fuites après modification (Figure A7). Sur H2-PAR, une ligne de prélèvement, représentée sur la Figure A8, conduit le mélange gazeux au spectromètre de masse. Elle est équipée d'un unique condenseur de grand volume (environ 230 ml,) dans lequel un débit de pompage constant de 500 ml/min d'incondensables est assuré. Le temps de transfert, plus court que celui des autres lignes, a été évalué à 18 s.



**Figure A8** : schéma de principe du circuit de mesure de la concentration d'hydrogène en continu sur H2-PAR au moyen du détecteur de fuites LEYBOLD UL 200.

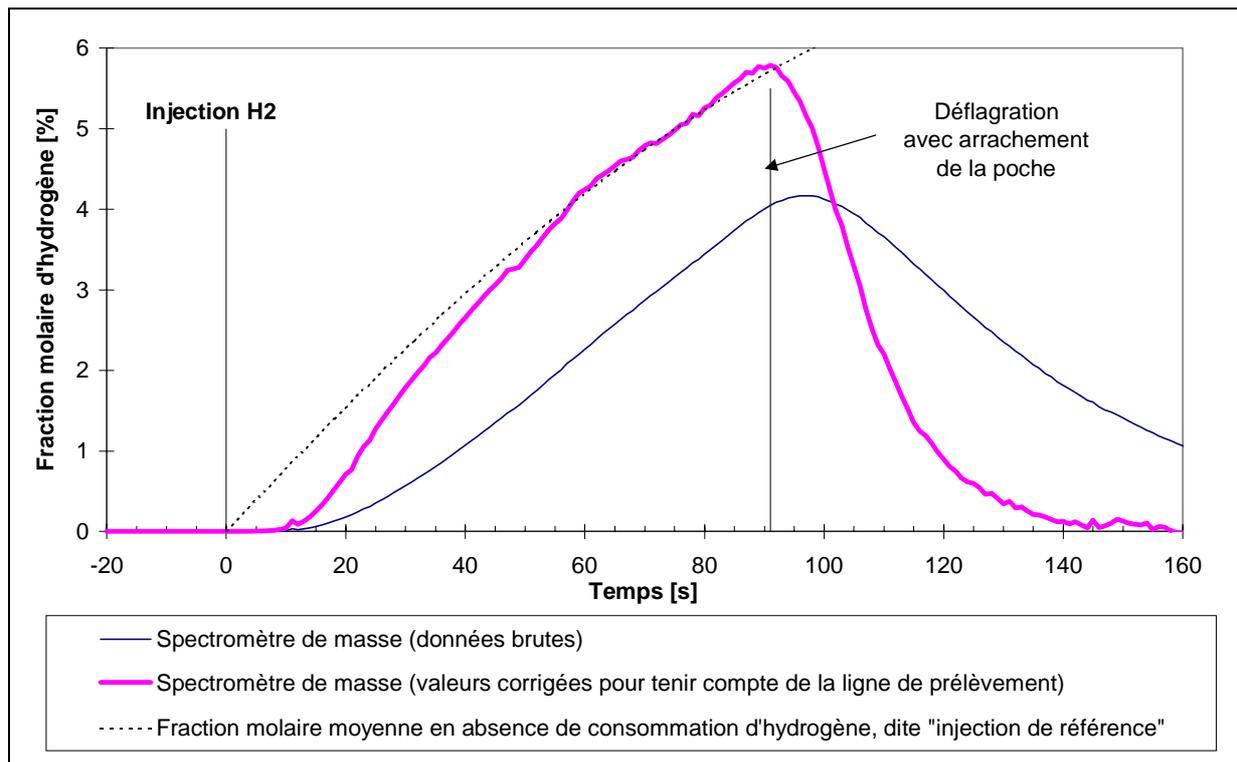
Les fractions molaires en amont et en aval du condenseur vérifient l'équation différentielle,

$$\frac{v_{H_2}^{enc.}}{v_{sec}} = v_{H_2}^{mes.} + \frac{V_0}{D_0} \frac{dv_{H_2}^{mes.}}{dt} \quad (A3)$$

où :

- $v_{H_2}^{enc.}$  est la fraction molaire d'hydrogène dans l'enceinte H2-PAR (amont du condenseur),
- $v_{H_2}^{mes.}$  est la fraction molaire d'hydrogène "vu" par l'analyseur (aval du condenseur),
- $v_{sec}$  est la fraction molaire d'incondensable (constante au cours d'un essai H2-PAR),
- $V_0$  est le volume du condenseur et du piège froid, et
- $D_0$  est le débit volumique des incondensables dans la ligne de mesure.

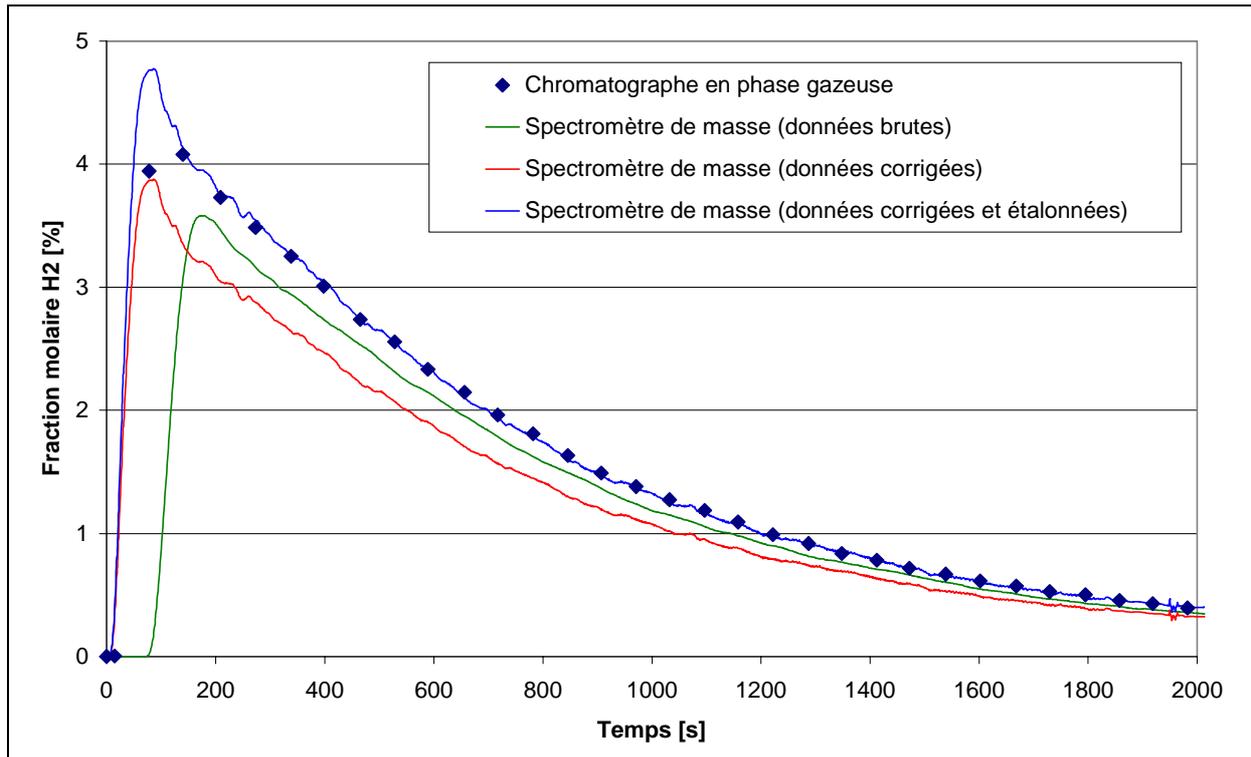
Le temps de renouvellement à 99 % sur la ligne est donné par  $\tau_{99} = -\ln(0,01)V_0/D_0 = 128$  s. Les mesures du spectromètre de masse sont effectuées en continu (en toute rigueur, à la fréquence très élevée de l'acquisition du signal : 10 Hz ou 50 Hz). Il est donc possible de déduire la fraction molaire d'hydrogène dans l'enceinte en utilisant l'équation différentielle (A3). La Figure A9 représente la fraction molaire d'hydrogène mesurée par le spectromètre de masse et la fraction molaire d'hydrogène dans l'enceinte déduite de l'équation (A3) lors de l'essai E12. La modélisation utilisée est, dans ce cas, tout à fait satisfaisante. Le faible temps de réponse du système (soit 4 à 5 secondes après passage de la vanne millimétrique) permet de suivre des phénomènes très rapides comme l'injection d'hydrogène ou même une éventuelle inflammation locale. Le retard au départ, par rapport à la référence en début d'essai, est dû au temps que met l'hydrogène pour arriver de son point d'injection jusqu'à l'entrée de la ligne de prélèvement (ce temps n'est pas appréciable par un système d'analyse discontinu).



**Figure A9** : fraction molaire d'hydrogène mesurée par le spectromètre de masse et calculée dans l'enceinte pour tenir compte de l'effet "ligne de prélèvement" lors de l'essai E12.

Signalons enfin que l'étalonnage relativement délicat du système (sensibilité à la température et aux pertes de charge dans la ligne de prélèvement) est assuré, pour chaque essai, en recalant les valeurs mesurées en fonction des mesures chromatographiques obtenues en fin d'essai.

L'ensemble des traitements de données effectués sur les mesures réalisés par le détecteur de fuites est illustré sur la Figure A10 lors de l'essai E26. Cette Figure permet d'apprécier les qualités métrologiques des deux instruments, l'avantage allant aux chromatographes pour l'étalonnage, et au spectromètre de masse pour le temps de réponse. Contrairement au chromatographes, le spectromètre de masse révèle une concentration maximum presque représentative de la quantité d'hydrogène injectée.

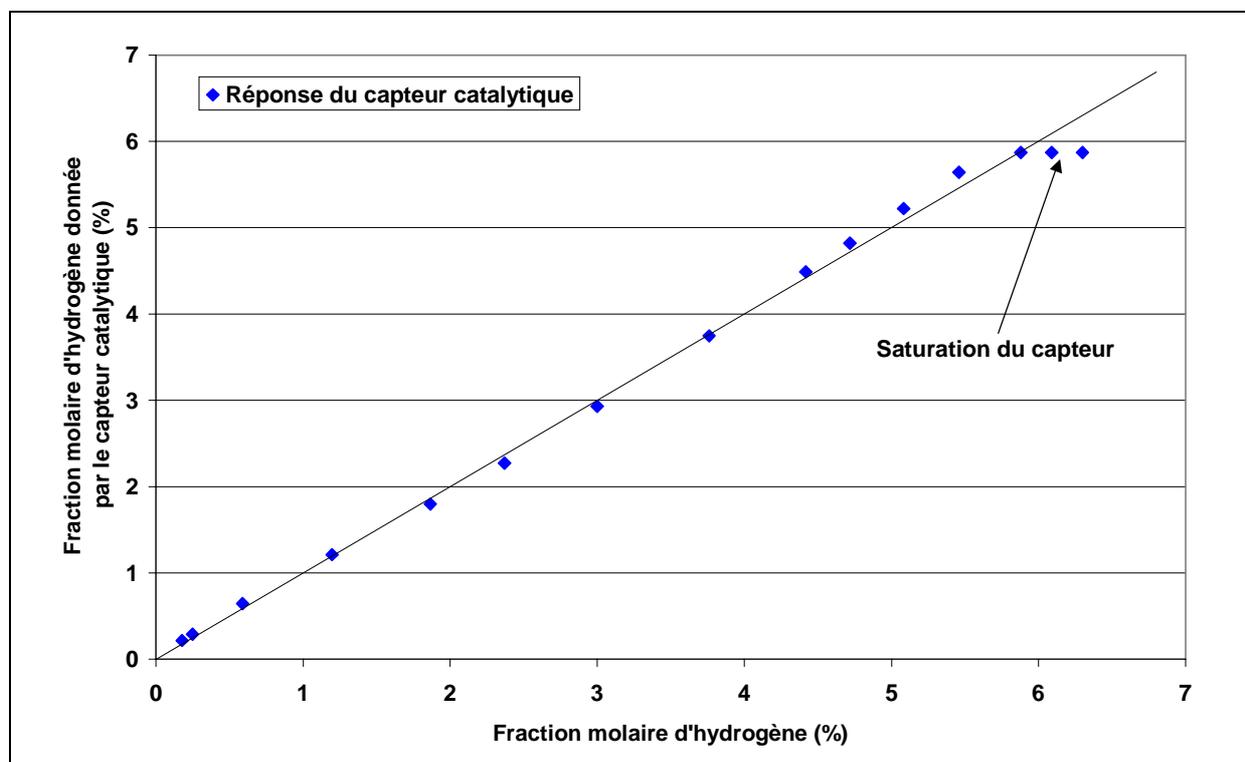


**Figure A10** : illustration du traitement des données mesurées par le détecteur de fuites lors de l'essai E26 (voir texte).

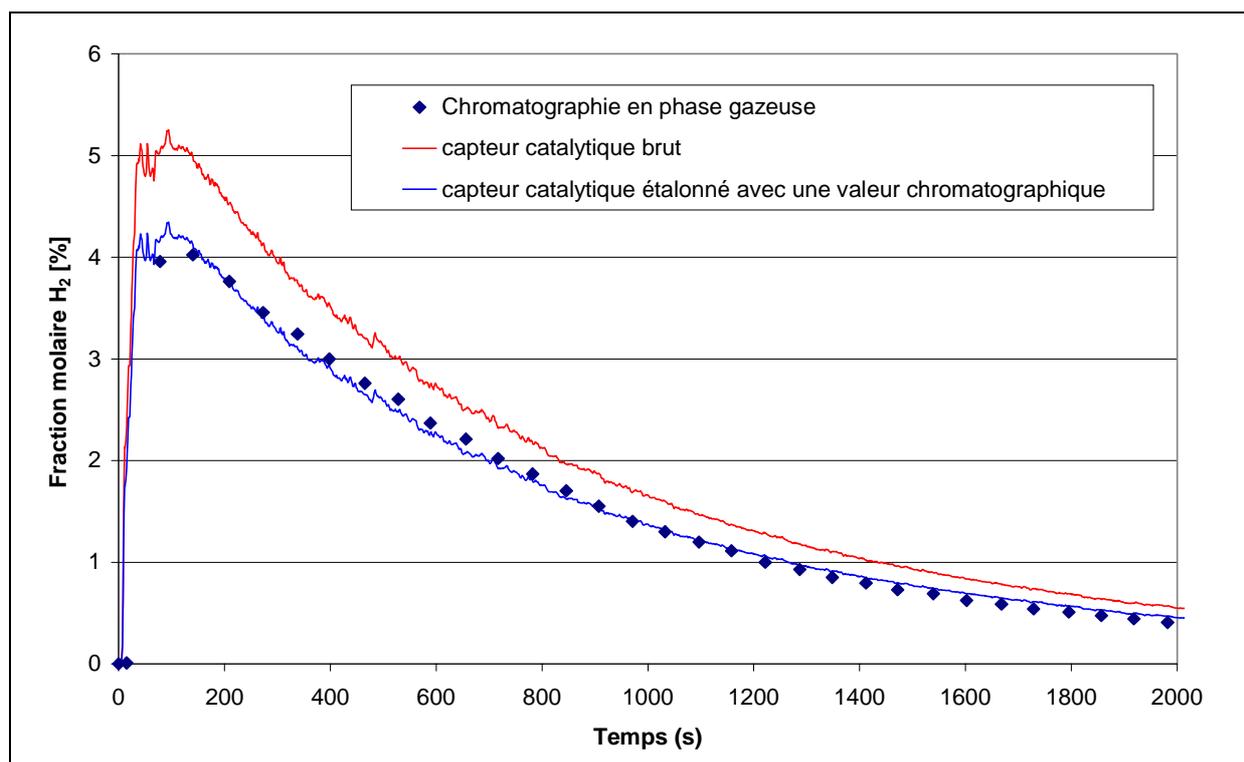
## Mesure de la concentration d'hydrogène avec un détecteur catalytique

Une centrale de détection MSA GASGARD et son capteur catalytique de gaz inflammable, dit "pellistor", est utilisée sur H2-PAR. Ce capteur permet de réaliser l'analyse de l'hydrogène *in situ* et évite ainsi toute ligne de prélèvement, avec ses inconvénients associés. Il semble *a priori* mal adapté à l'étude de l'empoisonnement d'un catalyseur en atmosphère polluée et ne peut donc servir de référence, d'autant plus qu'il est optimisé pour des mesures en dessous de la LIL (*Low Inflammation Limit*) dans l'air (non saturé en vapeur d'eau à haute température). Notons cependant que l'élément catalytique du "pellistor", qui fonctionne à température élevée et constante, est "durci" vis-à-vis de l'empoisonnement par l'adjonction de divers

revêtements (Fouletier, 1991 ; Gentry, 1984). La simplicité d'utilisation du "pellistor", et le fait de disposer d'une mesure de référence particulièrement fiable (chromatographie), a toutefois permis de l'utiliser comme complément idéal des mesures discontinues. Le capteur industriel arrivant à saturation à 4% d'hydrogène sous pression atmosphérique (LIL), nous avons baissé au minimum son courant de chauffage et diminué le gain électronique de la centrale de mesure de façon à étendre son domaine d'utilisation vers les fortes concentrations d'hydrogène. Sa linéarité a été vérifiée dans cette nouvelle configuration : elle est illustrée sur la Figure A11. Lors de chaque essai, le signal capteur est étalonné *a posteriori* à l'aide d'un point de mesure chromatographique, comme illustré sur la Figure A12. Le temps de réponse du capteur catalytique (environ 30 secondes) ne permet cependant pas de suivre, de manière quantitative, des phénomènes transitoires très rapides.



**Figure A11** : linéarité du capteur catalytique utilisé sur H2-PAR à 85°C et saturation en vapeur d'eau.



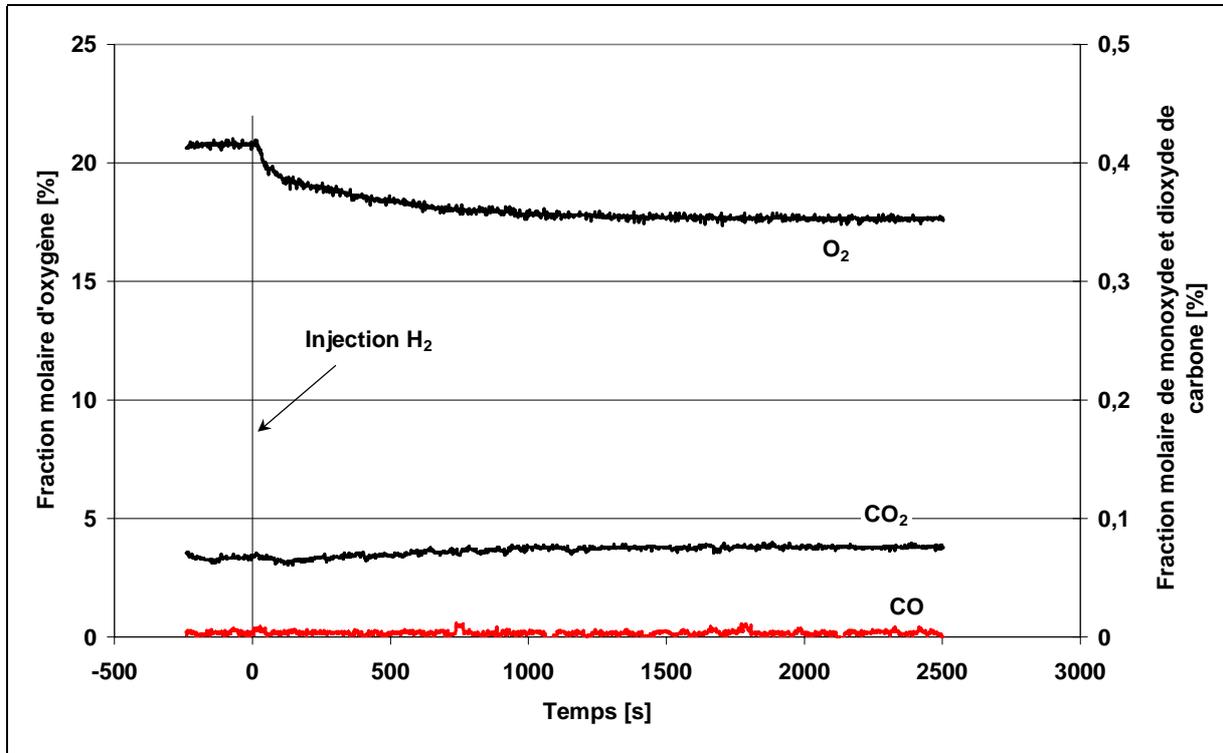
**Figure A12** : étalonnage *a posteriori* du signal délivré par le capteur catalytique utilisé sur H2-PAR, à l'aide d'une mesure chromatographique. On note un maximum moins marqué que celui révélé par le spectromètre de masse (Figure A10), à cause de la saturation du capteur.

## Autres analyses de gaz utilisées sur H2-PAR

Signalons que le prototype d'un capteur électrochimique d'analyse de l'hydrogène a été testé dans les conditions H2-PAR. Ce capteur potentiométrique se distinguait par la mise en œuvre d'un électrolyte solide original (Bouchet, 1999).

Les mesures des concentrations en CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont assurées par des analyseurs basés sur l'absorption infrarouge. Cela implique aussi l'utilisation de gaz secs, et donc de condenseurs sur les lignes de prélèvement amenant le gaz de l'enceinte aux appareils de mesure. Les remarques faites ci-dessus pour les chromatographes en phase gazeuse (sans l'inconvénient de la discontinuité) sont donc valables pour les mesures de concentrations en CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub> (dont la détection est effectuée dans le même appareil par une cellule paramagnétique). Cependant, il n'y a pas, en cours d'expérience, de variation brutale de concentration de ces gaz (*cf.* Figure A13), contrairement à ce qui constitue en général la règle pour l'hydrogène — du fait de son injection en un temps très court et, le cas échéant, de la cinétique très rapide de

recombinaison. Ne pas tenir compte de la dilution de ces gaz dans les condenseurs semble donc justifié pour ces voies de mesures.



**Figure A13** : fraction molaire d'oxygène, de monoxyde et de dioxyde de carbone lors de l'essai E13 sur H2-PAR.



## **Annexe 2**

**Conditions thermodynamiques initiales des expériences H2-PAR**



**Tableau AII** : conditions thermodynamiques initiales des expériences H2-PAR (d'après les essais du DPRE/SERE, devenu DPRE/SERLAB).

Nom de l'essai	Température d'essai [°C]	Air à l'état initial (+ Ar)		Vapeur d'eau à l'état initial		Hydrogène injecté		Présence d'aérosols	Remarque
		[mol]	[mbar]	[mol]	[mbar]	[mol]	[mbar]		
E1	85	212	930			16	70	-	déflagration
E2bis	85	89	382	135,2	580	8,9	38	-	
E2-4	85	89	382	135,2	580	8,9	38	-	
E3	85	88 (+ 21)	314 (+ 75)	162,7	580	8,8	31	oui	présence de CO
E3S	85	67 (+ 17)	303 (+ 77)	128,2	580	8,8	40	-	
E3S6	85	69 (+ 17)	317 (+ 78)	126,4	580	5,5	25	-	
E4A	85	89	382	135,2	580	8,9	38	-	
E4B	85	84,6 (+ 7)	354 (+ 29)	138,8	580	8,9	37	oui	présence de CO
E5	82	154	656	67,0	286	13,6	58	-	
E6	80	154	654	67,0	284	14,6	62	-	
E7	79	154	651	67,0	283	15,5	66	-	
E8	88	154	770	32,3	162	13,7	69	-	
E9	61	154	823	17,2	92	16	85	-	
E10	85	89 (+ 12)	338 (+ 46)	152,6	580	9,5	36	oui	présence de CO
E11	85	89 (+ 12)	340 (+ 46)	151,9	580	9	34	oui	présence de CO
E12	85	210	901			23	99	-	déflagration
E13	85	89	382	135,2	580	8,9	38	-	
E16	85	81,5 (+ 7,4)	349 (+ 32)	135,5	580	9,2	39	oui	sans CO
E16bis	85	81,3 (+ 7,4)	348 (+ 32)	135,6	580	9,5	41	oui	sans CO
E17	85	85,7	376	132,1	580	9,95	44	-	recombineur NIS
E19	70	151	623	75,3	311	15,9	66	-	
E21	85	96,1 (+ 7,4)	357 (+ 28)	156,0	580	9,5	35	oui	sans CO, recombineur NIS
E25	85	89	382	135,2	580	8,9	38	-	
E26	85	89	382	135,2	580	8,9	38	-	
E28	85	81 (+ 7,4)	347 (+ 32)	135,3	580	9,6	41	oui 5 charges	sans CO
AECL01	85	88,2	378	135,3	580	9,8	42	-	recombineur AECL
AECL02	85	81 (+ 7,4)	347 (+ 32)	135,3	580	9,6	41	oui	sans CO, recombineur AECL
PHEB02	88	65,2	264	161,7	655	20	81	-	Mini-recombineur porte-coupons
PHEB03	89,7	48,4	209	160,5	692	23	99	-	Mini-recombineur porte-coupons



## **Annexe 3**

**Bilan thermique sur les coupons catalytiques**

**des expériences PHEB02 et PHEB03.**

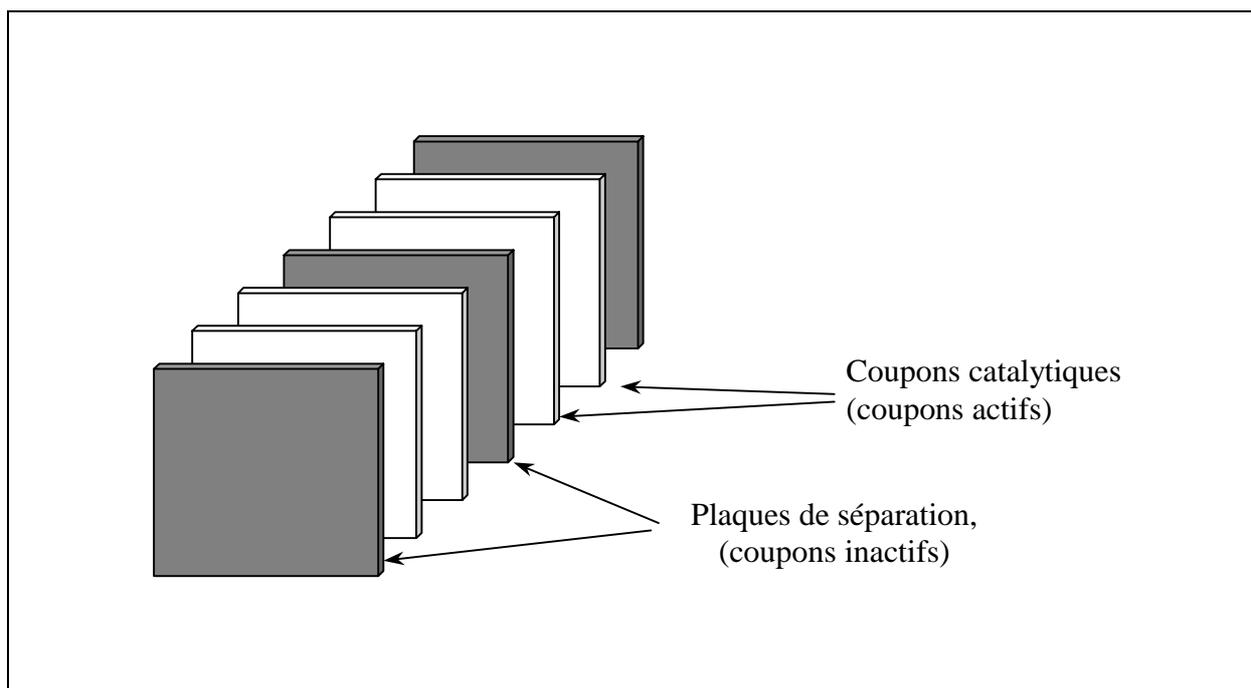
**Application au calcul de la consommation d'hydrogène**



## Schématisation du problème

Pour cette modélisation, nous nous sommes largement inspiré des travaux de Berne (1997).

Le porte-coupon est modélisé (Figure A14) par une succession de plaques représentant soit un coupon catalytique (coupon actif) soit la tôle de séparation des différentes cheminées (coupon inactif). Les hauteurs et largeurs des plaques sont prises comme identiques et correspondent à celle des coupons soit  $30 \times 30$  mm. L'épaisseur des coupons et la distance inter-coupons sont celles du dispositif expérimental.



**Figure A14** : schéma de la modélisation du porte-coupon et de ses coupons catalytiques.

On suppose que la température de chaque face de coupon est uniforme et correspond à la température expérimentale telle que mesurée au centre du coupon. Lors des expériences PHEB02 et PHEB03, les variations thermiques des coupons sont très faibles (hors injection de

l'hydrogène), et nous pouvons considérer un état de quasi-équilibre pour lequel la somme des puissances thermiques reçue par la face j du coupon i est nulle,

$$\frac{-dm_{H_2}^{ij}}{dt} \frac{(-\Delta H)}{2M_{H_2}} + \Phi_{cond}^{ij} + \Phi_{conv}^{ij} + \Phi_{ray}^{ij} = 0$$

où :

- $\frac{-dm_{H_2}^{ij}}{dt}$  est la masse d'hydrogène oxydé par unité de temps par la face ij, cette valeur étant nulle pour un coupon inactif,
- $\Delta H$  est l'enthalpie de la réaction  $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O_{vap}$  que nous prendrons constante et égale à  $\Delta H_{600K} = -490$  kJ/mol,
- $M_{H_2}$  est la masse molaire de l'hydrogène,
- $\Phi_{cond}^{ij}$  est la puissance thermique reçue par conduction,
- $\Phi_{conv}^{ij}$  est la puissance thermique reçue par convection, et
- $\Phi_{ray}^{ij}$  est la puissance thermique reçue par rayonnement.

### **Echanges par conduction**

Nous considérons les échanges conductifs entre les plaques et leur support comme nul. Cette hypothèse est a priori justifiée par le fait que les coupons reposent sur un isolant thermique en alumine. Berne (1997) a alors montré qu'en régime permanent les échanges par conduction dans un coupon sont négligeables et que la température peut être considérée comme uniforme dans chaque coupon, et égale à  $T_i$ .

### **Echanges par convection**

Les échanges convectifs se font par convection naturelle. Nous supposons que le régime est laminaire et que les couches limites qui se développent sur chaque coupon sont

indépendantes. La puissance thermique reçue par convection par la face j du coupon i s'écrit alors :

$$\Phi_{\text{conv}}^{ij} = -h(T_i, T)S(T_i - T)$$

où :

- T et  $T_i$  sont respectivement les températures du gaz et du coupon,
- S est l'aire d'une face de coupon, et
- $h(T_i, T)$  est le coefficient d'échange moyen de la face j du coupon i avec le gaz.

Nous avons calculé h avec la corrélation  $Nu = hH / \lambda_g$ , utilisée par Berne (1997), où Nu est le nombre de Nusselt, H la hauteur du coupon et  $\lambda_g$  la conductivité thermique du gaz. Pour le calcul de h, les propriétés physiques du gaz sont prises à la température de film :  $\frac{T_i + T}{2}$ .

### Echanges par rayonnement

Nous supposons que l'ensemble des éléments contenus dans l'enceinte sont à la température du gaz, T, à l'exception des éléments du porte-coupon (coupons et plaques de séparation). La puissance thermique reçue par rayonnement par une face j du coupon i tournée vers le coupon i-1 est alors donnée par :

$$\Phi_{\text{ray}}^{ij} = -S\sigma(\epsilon_i T_i^4 - f_{i-1,i} T_{i-1}^4 - (1 - f_{i-1,i}) T^4)$$

où :

- est la constante de Stefan ( $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ),
- $f_{i-1,i}$  est le facteur de forme, nul si la face est tournée vers l'extérieur (d'après la géométrie du porte-coupons, il vaut en général 0,49 si les coupons i et i-1 sont des coupons catalytiques, et 0,61 si l'un d'eux est un coupon inactif), et
- $\epsilon_i$  est l'émissivité du coupon i (nous avons pris une émissivité de 0,3 pour les parois de séparation des cheminées en acier inoxydable, et de 0,9 pour les coupons catalytiques dont la plupart ont une couleur gris foncé à noir, proche donc de l'émissivité du noir de platine).

## Système d'équations-bilan

Nous obtenons, pour chaque coupon, une équation-bilan :

$$\frac{-dm_{H_2}^i}{dt} \frac{(-\Delta H)}{2SM_{H_2}} = -2h(T_i, T) (T_i - T) + \sigma(\epsilon_i T_i^4 - f_{i-1,i} \epsilon_{i-1} T_{i-1}^4 - (1 - f_{i-1,i}) T^4) \\ + \sigma(\epsilon_i T_i^4 - f_{i,i+1} \epsilon_{i+1} T_{i+1}^4 - (1 - f_{i,i+1}) T^4)$$

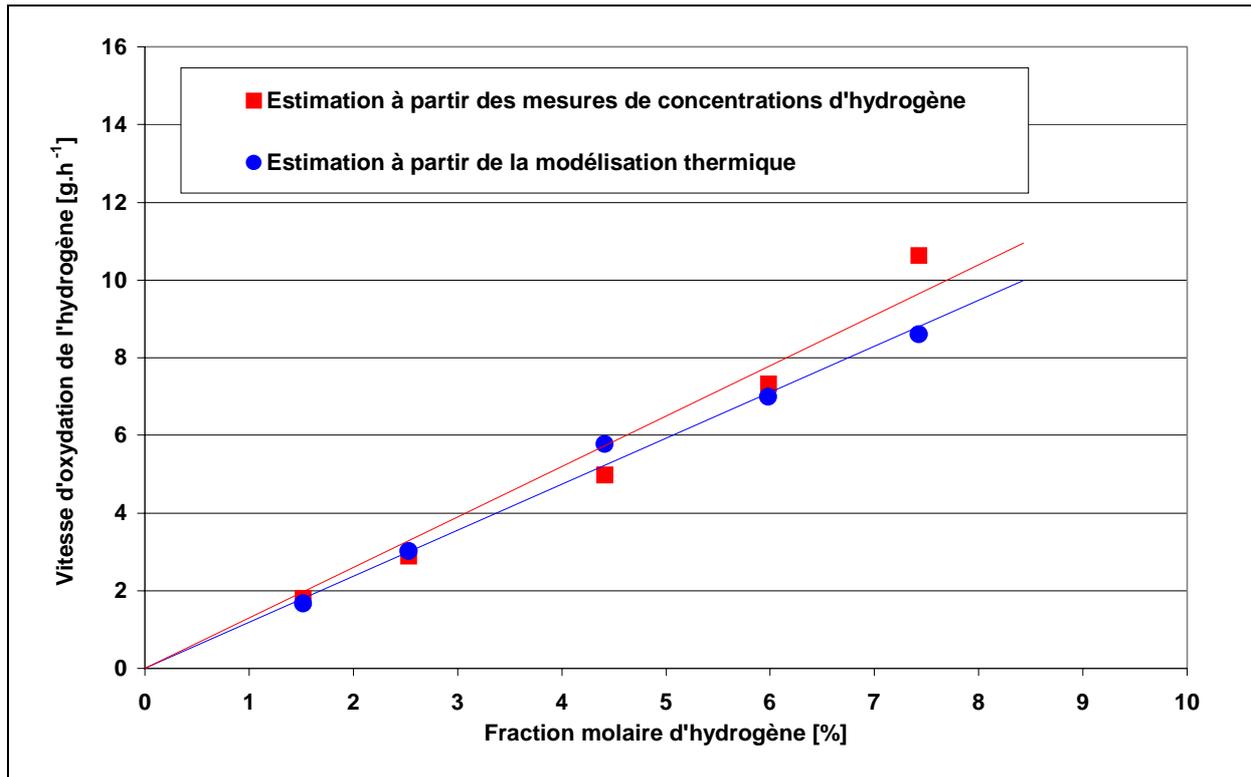
et une inconnue par coupon, qui est soit la température pour les coupons inactifs, soit la vitesse d'oxydation catalytique de l'hydrogène  $\frac{-dm_{H_2}^i}{dt}$  pour les coupons actifs.

Lorsqu'on n'a pas de mesure de température pour un coupon actif, on suppose qu'elle est égale à celle mesurée sur un coupon identique.

Nous avons résolu ce système pour quelques points des expériences PHEB02 (système  $18 \times 18$ ) et PHEB03 (système  $15 \times 15$ ), à l'aide du solveur d'Excel<sup>®</sup>.

La Figure A15 compare la vitesse de consommation de l'hydrogène par l'ensemble du porte-coupons, calculée à partir du modèle thermique ci-dessus, à celle calculée plus classiquement à partir des mesures de concentrations d'hydrogène.

Le résultat donné par le modèle thermique apparaît tout à fait acceptable (écart inférieur à 10%). La sous-estimation de la vitesse de consommation de l'hydrogène par ce modèle peut être due en partie à une mauvaise estimation des températures des coupons catalytiques : le moyen de mesure utilisé (thermocouple plaqué contre le coupon) sous-estimant la température de ces coupons.



**Figure A15** : vitesse d'oxydation de l'hydrogène par l'ensemble du porte-coupons, calculée à partir des mesures de concentrations d'hydrogène ou des mesures de température incorporées dans le modèle thermique.



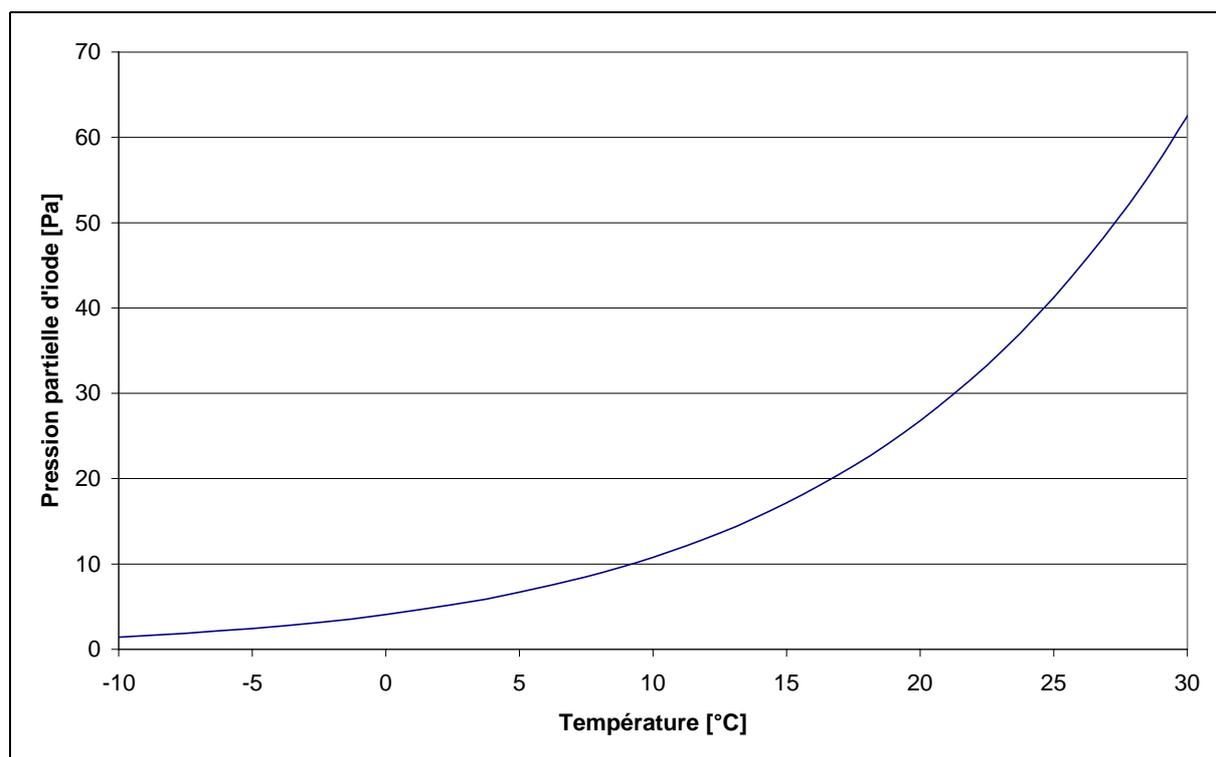
## **Annexe 4**

**Description et qualification du dispositif**  
**de production d'iode moléculaire gazeux**



## Description du dispositif de production d'iode moléculaire gazeux

Notre dispositif consiste en un saturateur en verre contenant un lit de paillettes d'iode (100 mg d'iode bisublimé 99,8% R.P. Normapur<sup>TM</sup> de PROLABO) traversé par un gaz vecteur (de l'air). Le réacteur est plongé dans un bain thermostaté dont la température impose la pression partielle d'iode dans le gaz vecteur. Cette température doit être inférieure à la température extérieure afin d'éviter toute condensation en sortie du bain thermostaté. En aval du saturateur, on a disposé un fritté en verre et un bouchon de laine de quartz, ceci afin d'éviter l'entraînement d'éventuelles particules d'iode vers le reste du dispositif. Une mesure de la pression absolue est disponible en sortie du saturateur : en effet, la pression du saturateur peut être différente de la pression atmosphérique à cause des pertes de charges créées par les dispositifs situés en aval du saturateur.



**Figure A16** : pression de vapeur saturante d'iode d'après la formule (A4) rapporté par Sanemasa *et al.* (1983).

Diverses données sont disponibles pour obtenir la tension de vapeur d'iode en fonction de la température. Pour notre part, nous avons utilisé la formule donnée par Sanemasa *et al.* (1983) illustrée sur la Figure A16 :

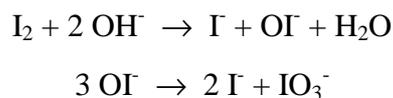
$$\ln(P_{I_2}) + \frac{3}{2} \ln(T) = 16,945 - \frac{3464}{T} \quad (\text{A4})$$

où T est la température en degré Celsius et  $P_{I_2}$  la pression de vapeur saturante d'iode en pascal.

Fournier-Bidoz (1998) propose une synthèse des données expérimentales relatives à la tension de vapeur de l'iode moléculaire.

### **Qualification du dispositif de production d'iode moléculaire gazeux**

Le dispositif de production retenu a été qualifié afin de vérifier s'il permet d'obtenir la saturation du gaz vecteur en iode gazeux, et donc s'il assure une concentration connue et reproductible d'iode dans le flux gazeux qu'il produit. Pour cette qualification, le mélange sortant du saturateur est introduit dans un dispositif qui piège totalement l'iode gazeux. Nous utilisons pour cela des flacons laveurs contenant une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 N) où s'établissent les réactions (Fournier-Bidoz, 1998) :



Les ions hypoïodeux ( $OI^-$ ), iodures ( $I^-$ ) et iodates ( $IO_3^-$ ) formés sont dosés ultérieurement à l'aide d'une méthode colorimétrique indirecte, disponible au laboratoire (Fournier-Bidoz, 1997). La quantité totale d'iode gazeux produite est alors déduite de la concentration d'iode dans la solution d'hydroxyde de sodium, de volume connu. La concentration en iode gazeux à la sortie du saturateur est alors déterminée à partir des conditions expérimentales (température, pression et débit dans le saturateur), et comparée à la concentration gazeuse théorique qui suppose la saturation du gaz vecteur en iode.

Nous avons réalisé trois expériences préliminaires de qualification du dispositif, pour différentes concentrations d'iode gazeux. Les conditions expérimentales de ces essais de qualification sont rassemblées dans le Tableau AIII.

**Tableau AIII :** conditions expérimentales des essais de qualification du générateur d'iode gazeux.

	Température du saturateur [°C]	Pression du saturateur [mbar]	Débit du gaz vecteur (air) [ml.min <sup>-1</sup> ]	Temps de barbotage [min]
Production d'une faible concentration d'iode	5	1176	51,7	6,8
Production d'une concentration intermédiaire d'iode	14	1067	150	22
Production d'une forte concentration d'iode	22,1	1205	200	3

Un ou deux flacons laveurs en série contenant une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 N) ont été placés en sortie du dispositif de production d'iode gazeux. Le Tableau AIV regroupe les résultats des analyses de la quantité d'iode contenue dans chaque flacon, et les concentrations d'iode gazeux correspondantes. Ces dernières sont comparées aux concentrations théoriques attendues si le gaz vecteur (air) était effectivement saturé. L'accord entre les données de l'expérience et les valeurs théoriques est tout à fait satisfaisant. Par la suite, on supposera donc que le mélange sortant du saturateur est effectivement saturé en iode.

**Tableau AIV :** résultats des essais de qualification du générateur d'iode gazeux, et comparaison avec les données théoriques déduites de l'équation (A4).

	Résultats expérimentaux			Concentration théorique de I <sub>2</sub> gazeux [ppm]	Ecart relatif entre expérience et théorie [%]
	Quantité d'iode flacon 1 [µg]	Quantité d'iode flacon 2 [µg]	Concentration de I <sub>2</sub> gazeux [ppm]		
Production d'une faible concentration d'iode	221 ± 12	-	55,6 ± 3,1	56,8	-2,1
Production d'une concentration intermédiaire d'iode	5445 ± 480	1,5 ± 0,2	145,7 ± 12,8	146,7	-0,7
Production d'une forte concentration d'iode	1818 ± 160	-	267,6 ± 23,6	266,9	0,2

On ne retrouve pratiquement pas d'iode dans le second flacon laveur (expérience N°2). Le système de piègeage de l'iode utilisé est donc très efficace, tout au moins tant qu'il y a suffisamment de soude dans les pièges pour réagir avec l'iode gazeux.

## **Annexe 5**

**Courbes expérimentales des expériences simulant**

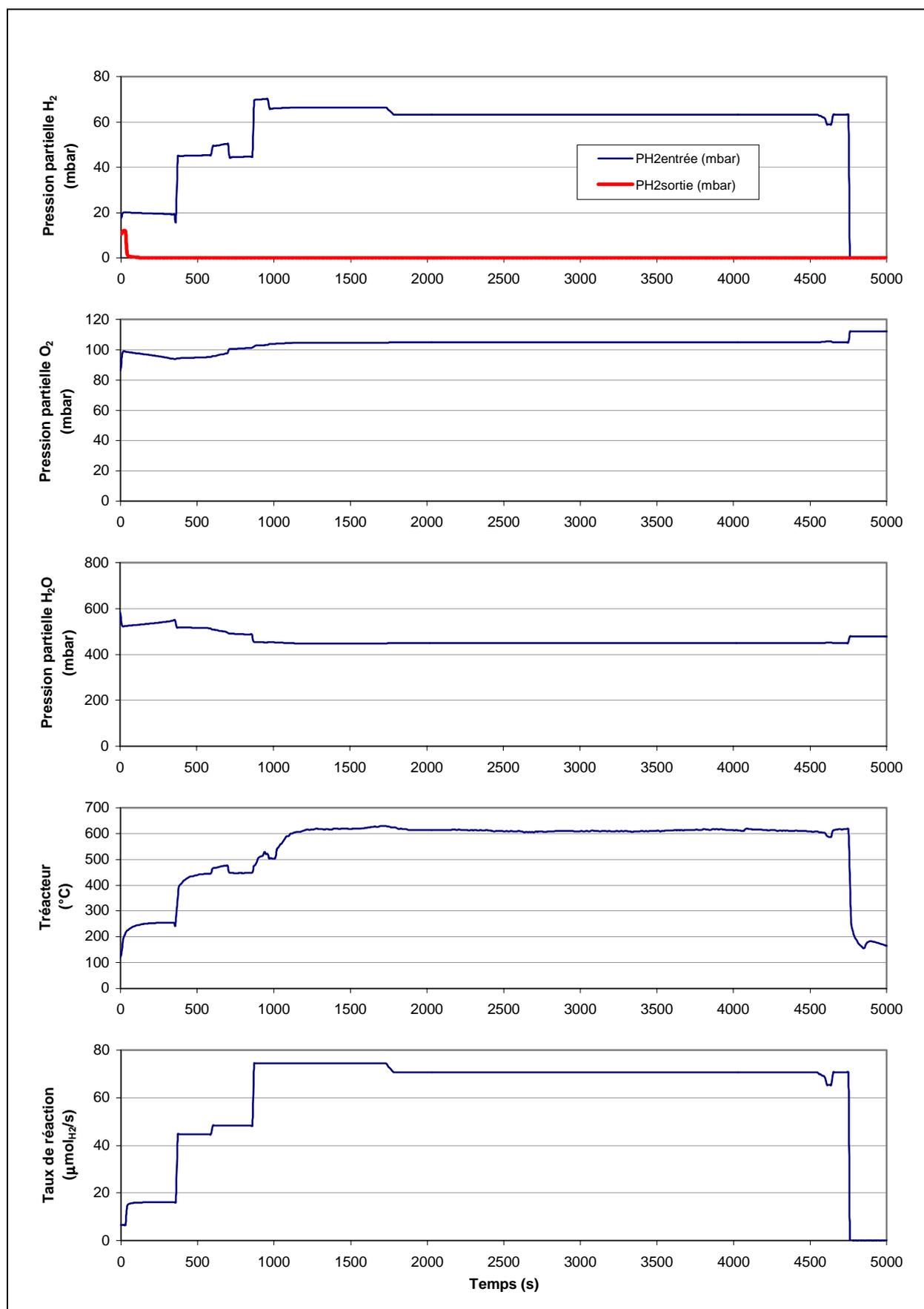
**un dépôt de particules**



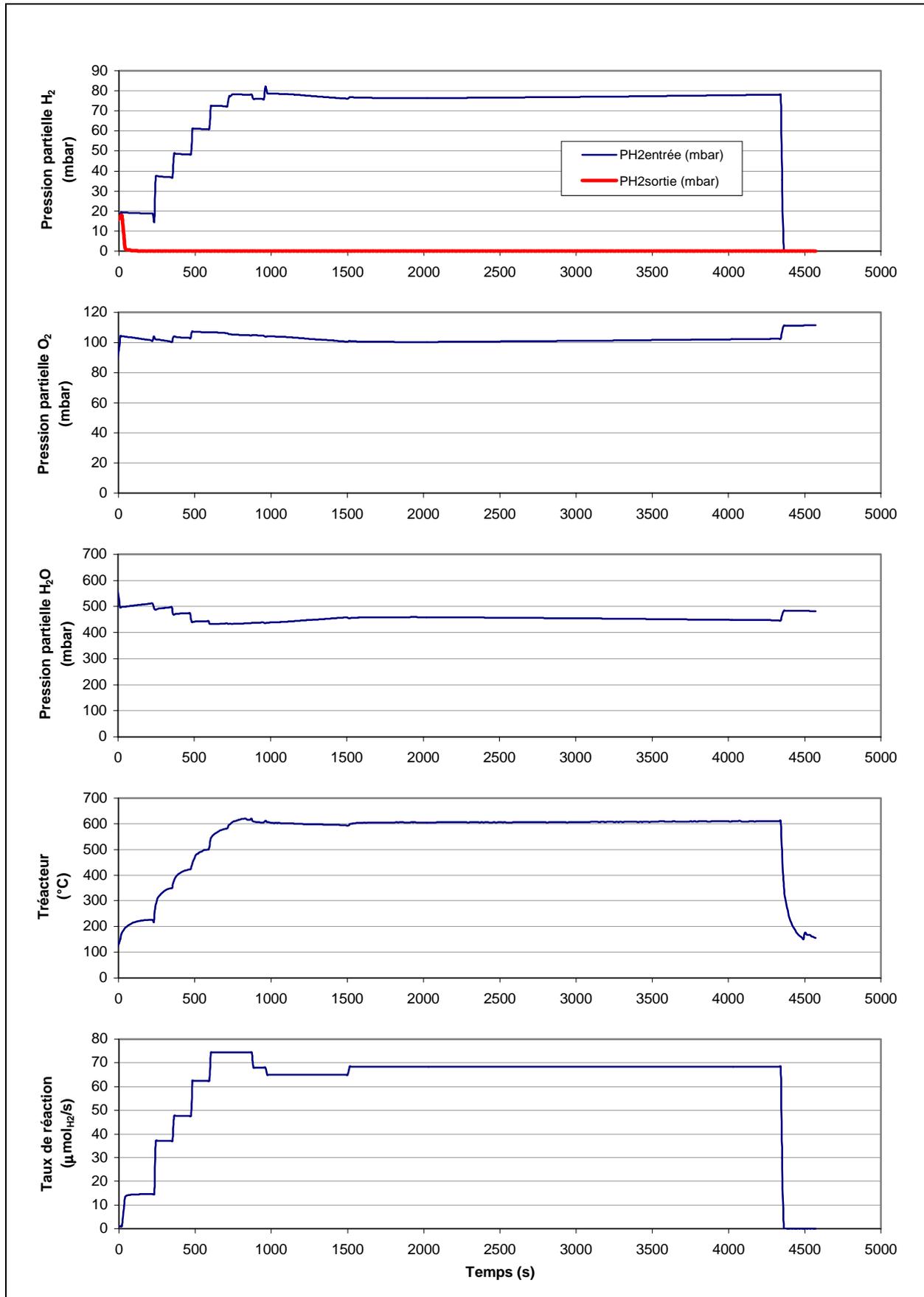
**Courbes expérimentales des expériences simulant un dépôt de particules**  
(cf. Chapitre III, paragraphe IV).

Cette annexe présente, sous un format rigoureusement identique, treize des quinze expériences d’empoisonnement du catalyseur  $\text{Pt}_{4,28\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$  par l’iode, l’argent et quelques iodures.

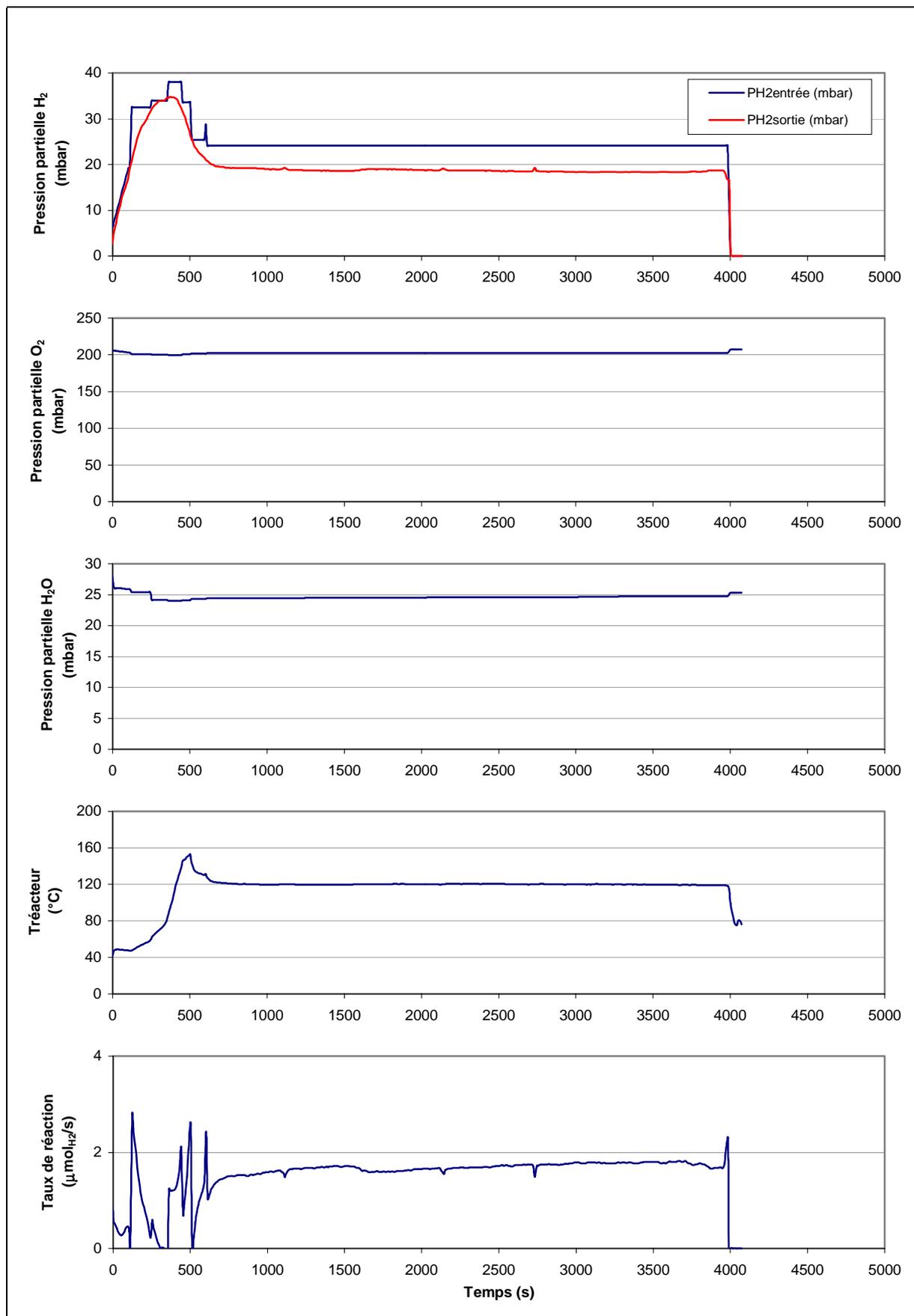
Nous remarquons que les taux de réaction ( $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ) ne sont pas forcément identiques d’un essai à l’autre, et cela même pour des températures similaires. Cela s’explique vraisemblablement par les masses des solides introduites dans le réacteur, qui peuvent légèrement différer d’une expérience à l’autre, et les pertes thermiques inégales. Au cours d’une expérience, la pression partielle d’hydrogène doit être régulée afin de conserver un palier isotherme : en effet, un empoisonnement éventuel du catalyseur conduit à une baisse de la production de chaleur et, de plus, la disparition de l’iodure dans le réacteur entraîne l’arrêt des réactions chimiques et physiques (vaporisation) produisant les composés iodés, et donc la disparition concomitante des chaleurs de réaction positives ou négatives qui leurs sont associées.



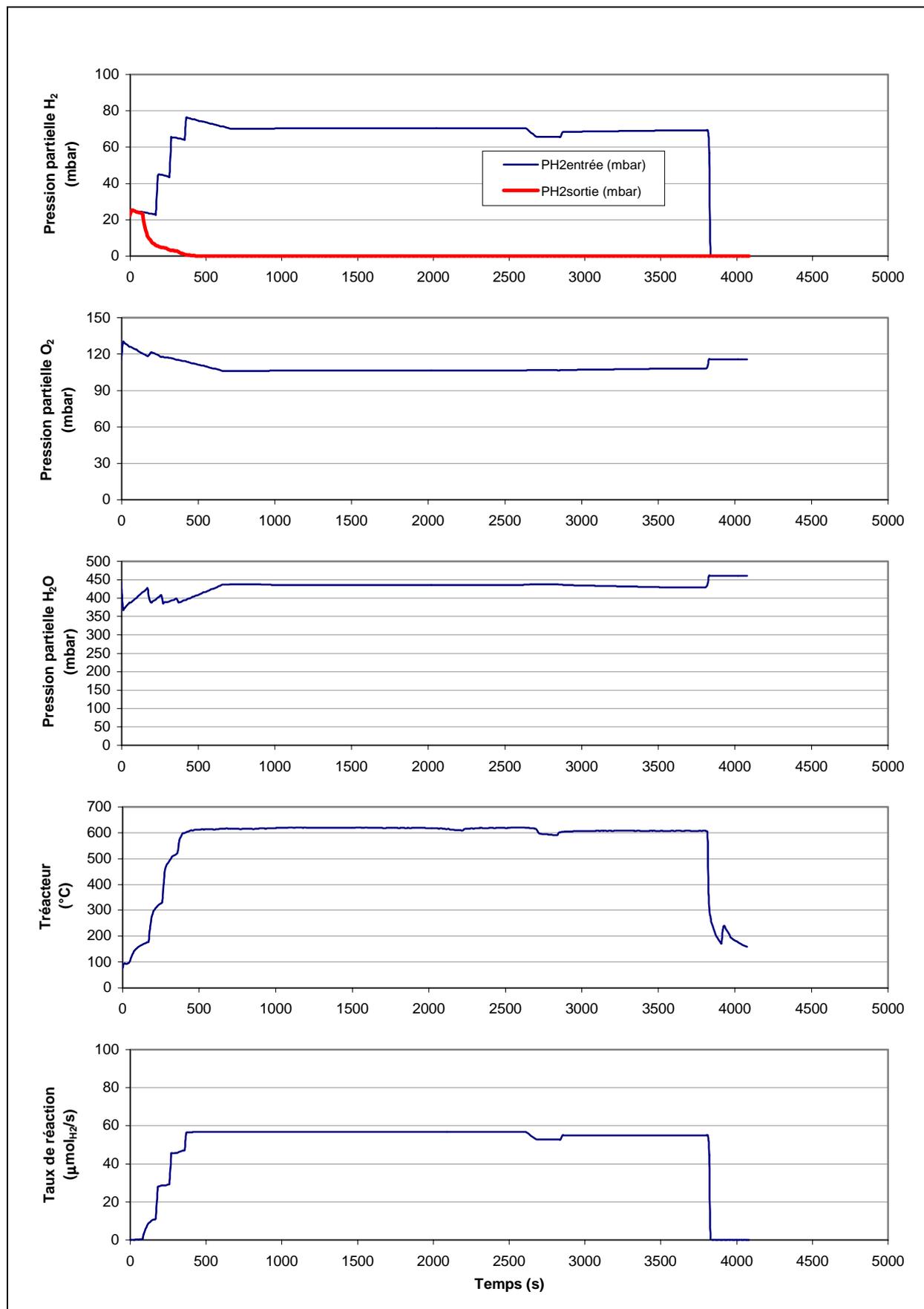
**Figure A17** : premier essai de référence sans poison potentiel à 600°C (PF1Pt).



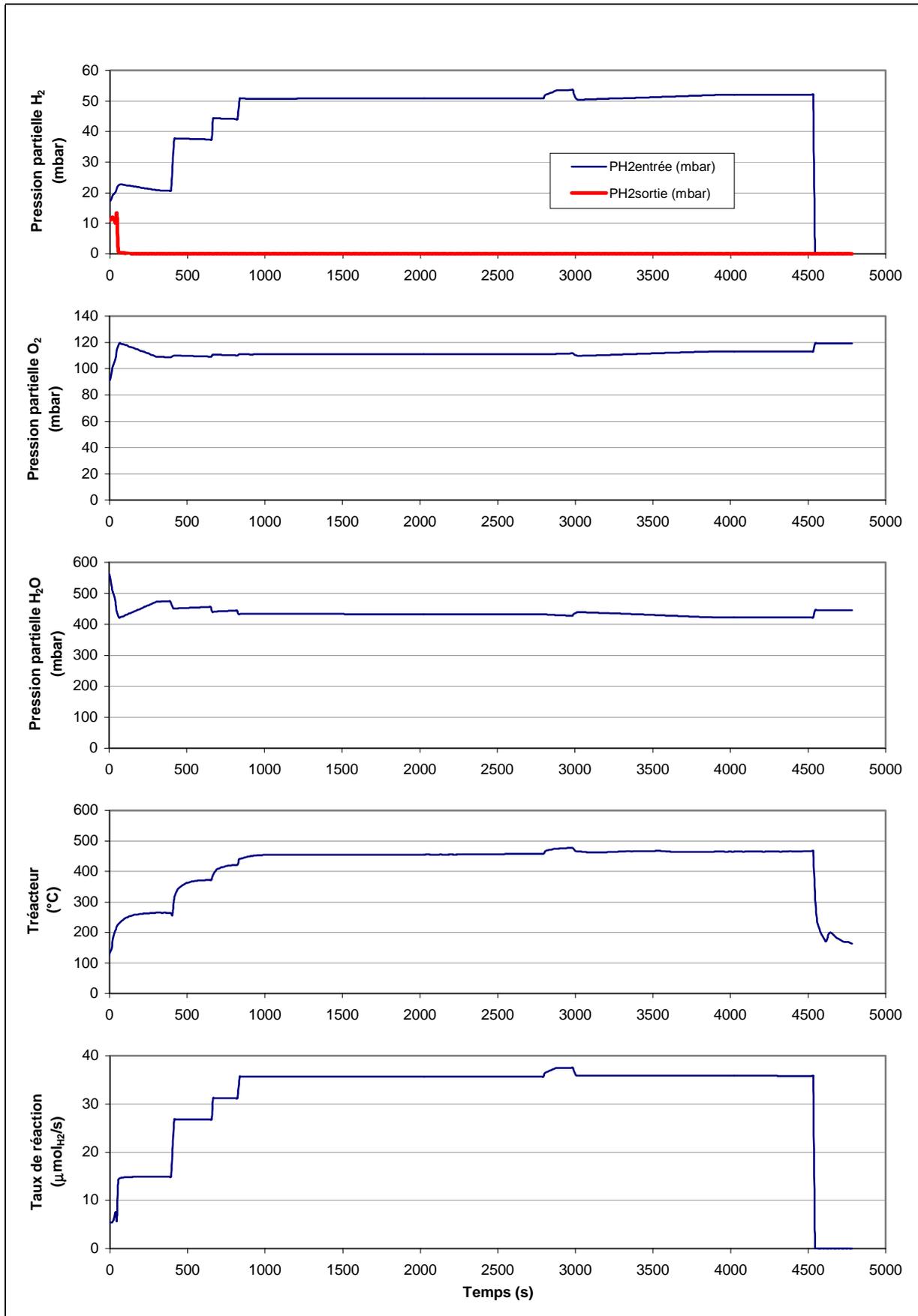
**Figure A18** : second essai de référence sans poison potentiel à 600°C (PF10Pt).



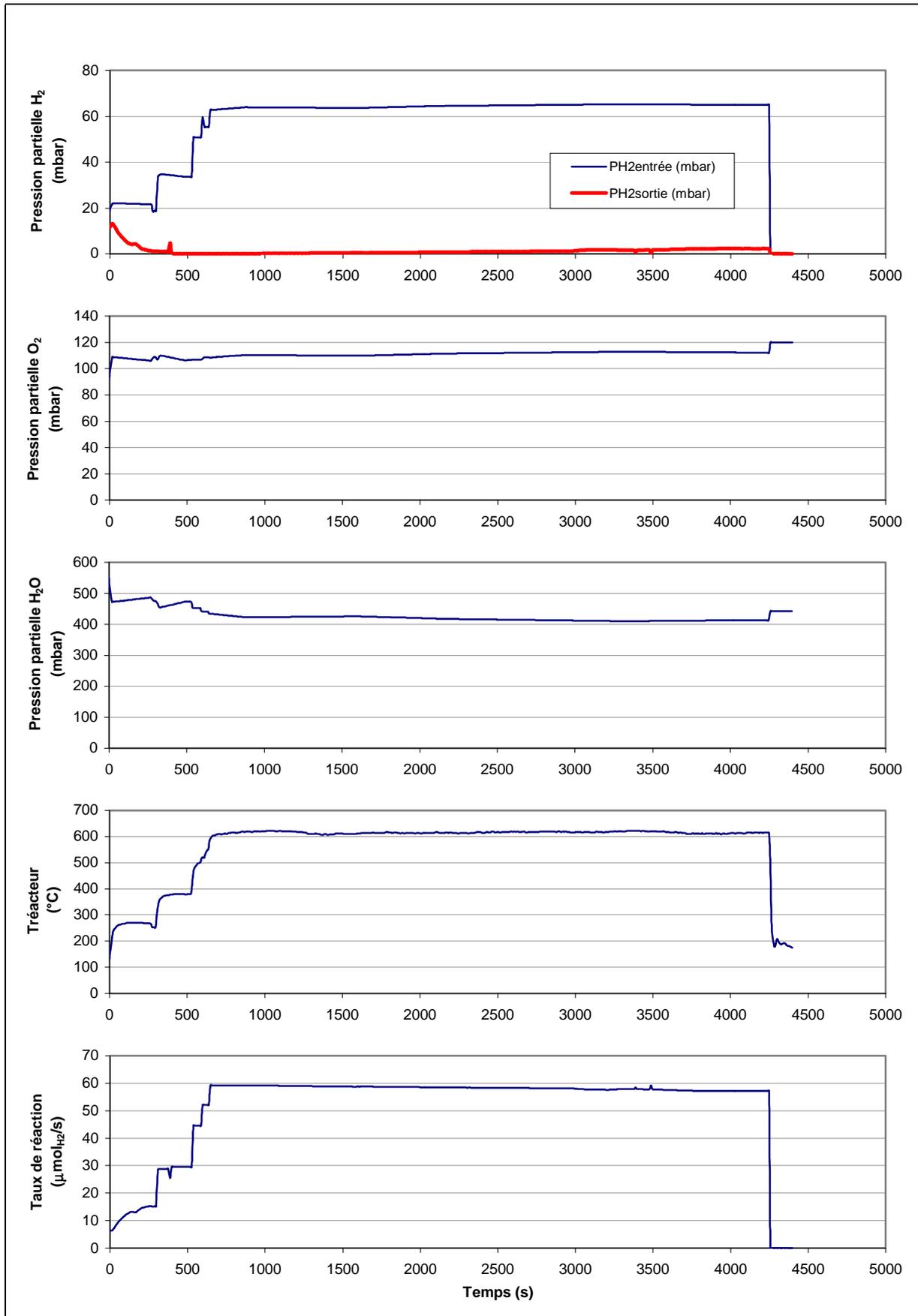
**Figure A19** : essai en présence de I<sub>2</sub> à 120°C (PF11PtI2).



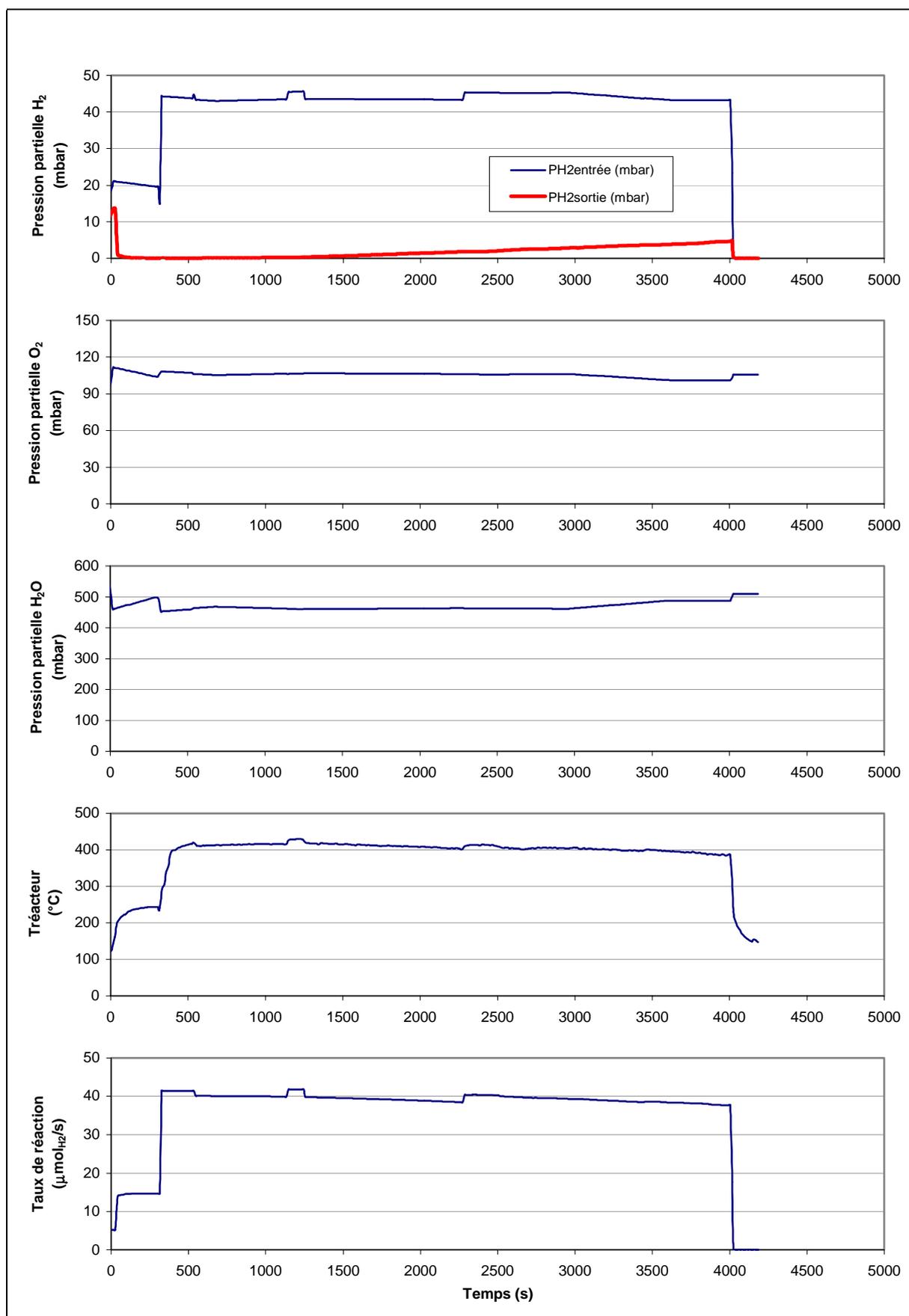
**Figure A20** : essai en présence de  $I_2$  à  $600^\circ C$  (PF12PtI2).



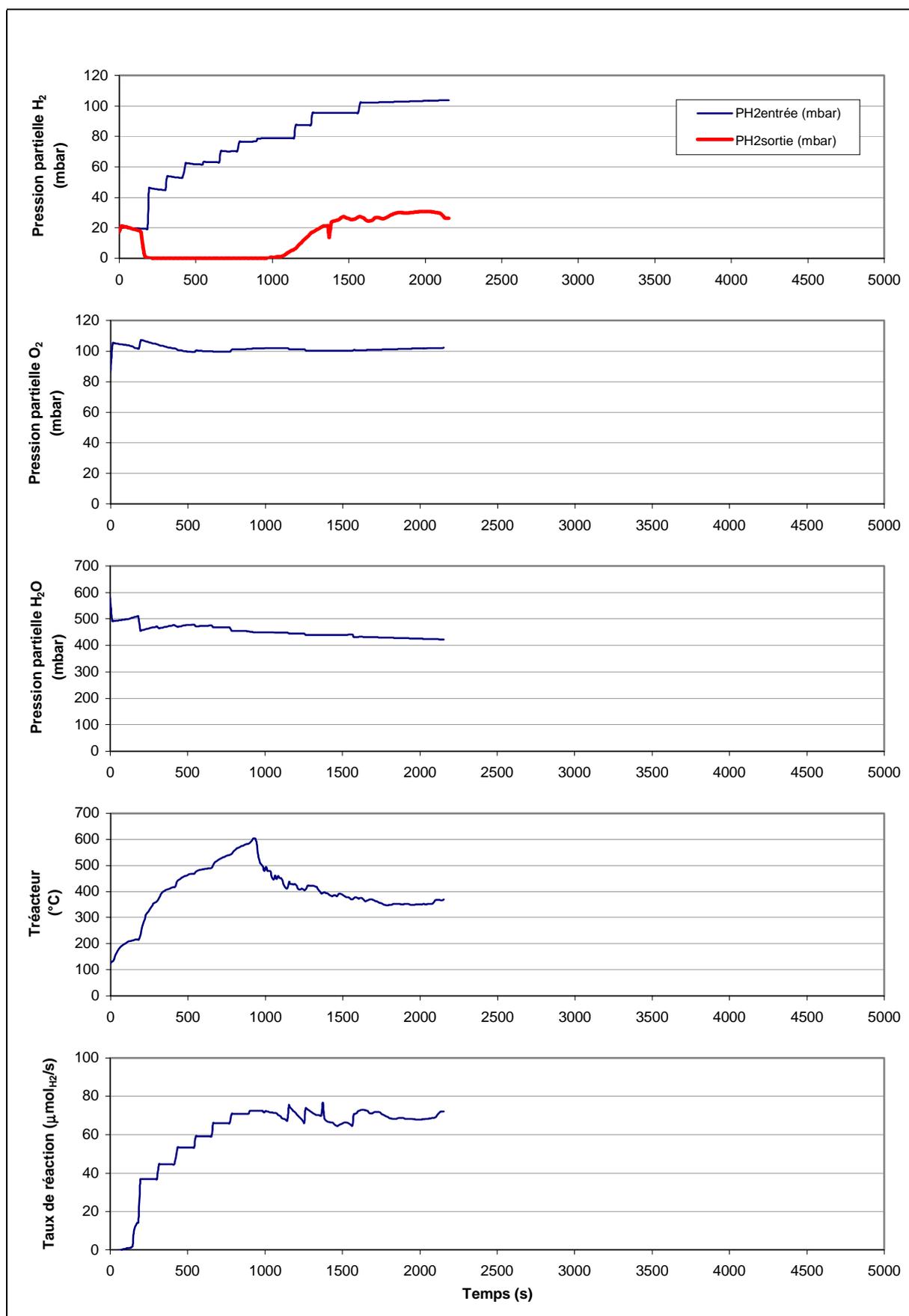
**Figure A21** : essai en présence de CsI à 450°C (PF2PtCsI).



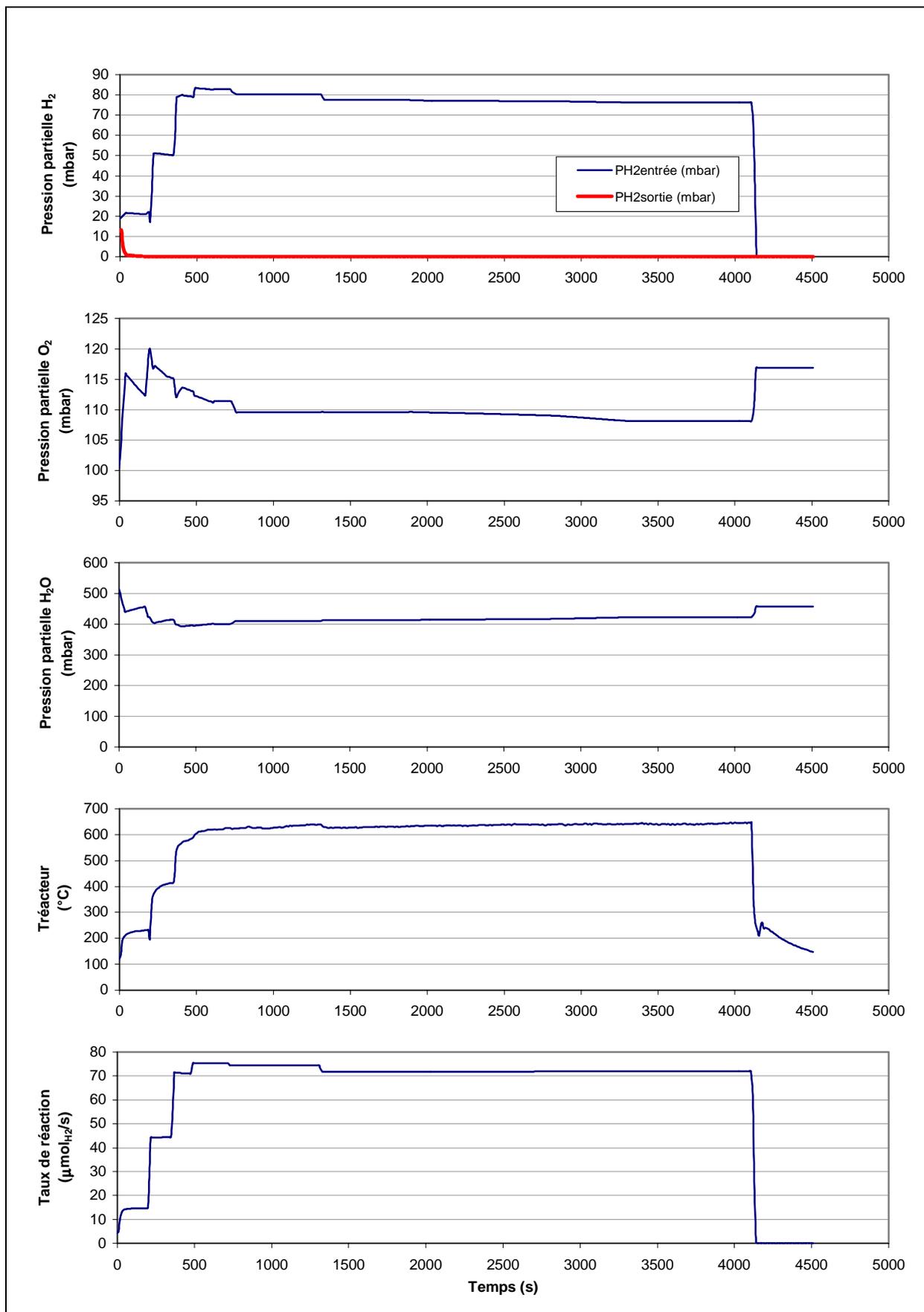
**Figure A22** : essai en présence de CsI à 600°C (PF3PtCsI).



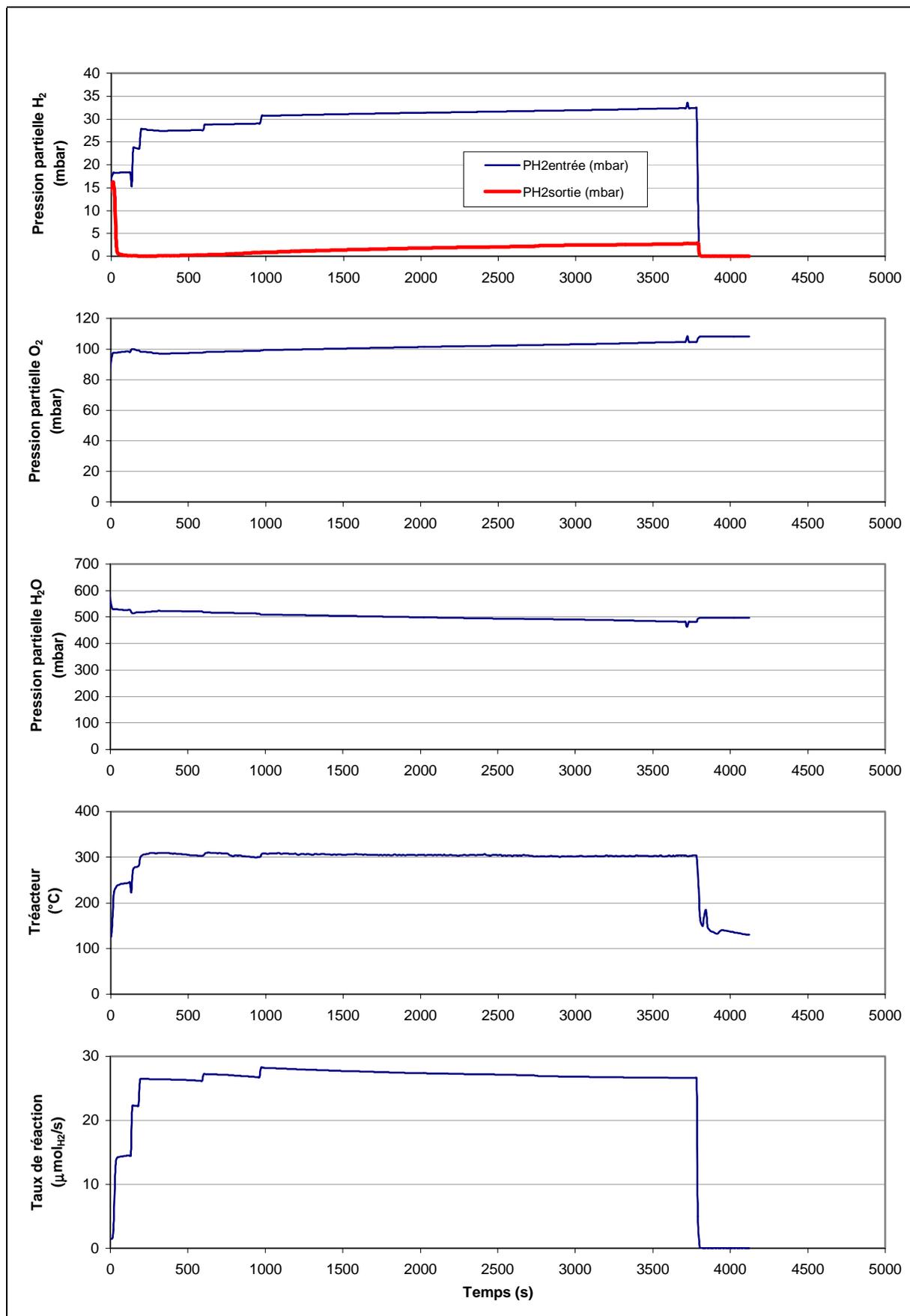
**Figure A23** : essai en présence de AgI à 400°C (PF4PtAgI).



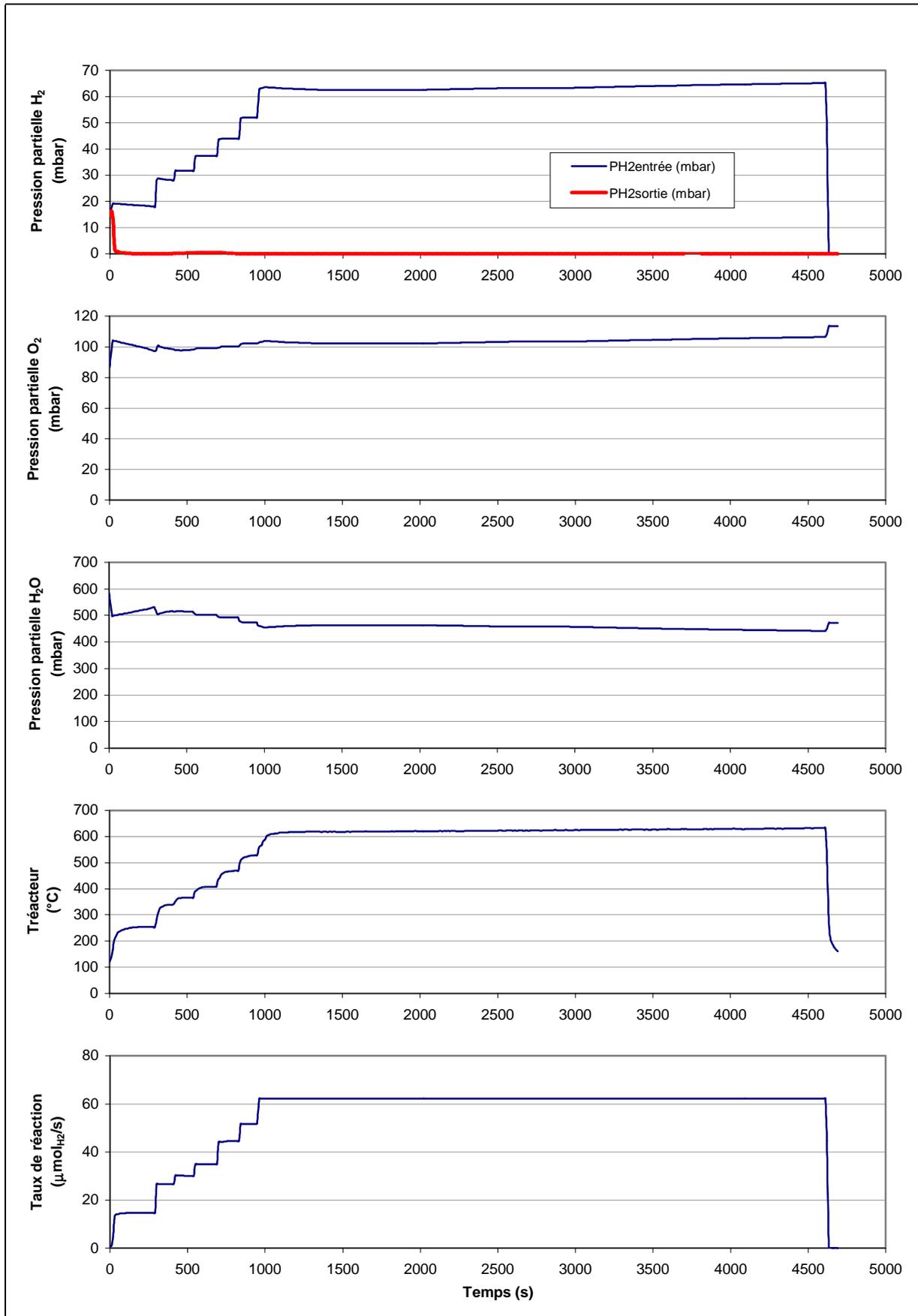
**Figure A24 :** essai en présence de AgI à 600°C (PF5cPtAgI).



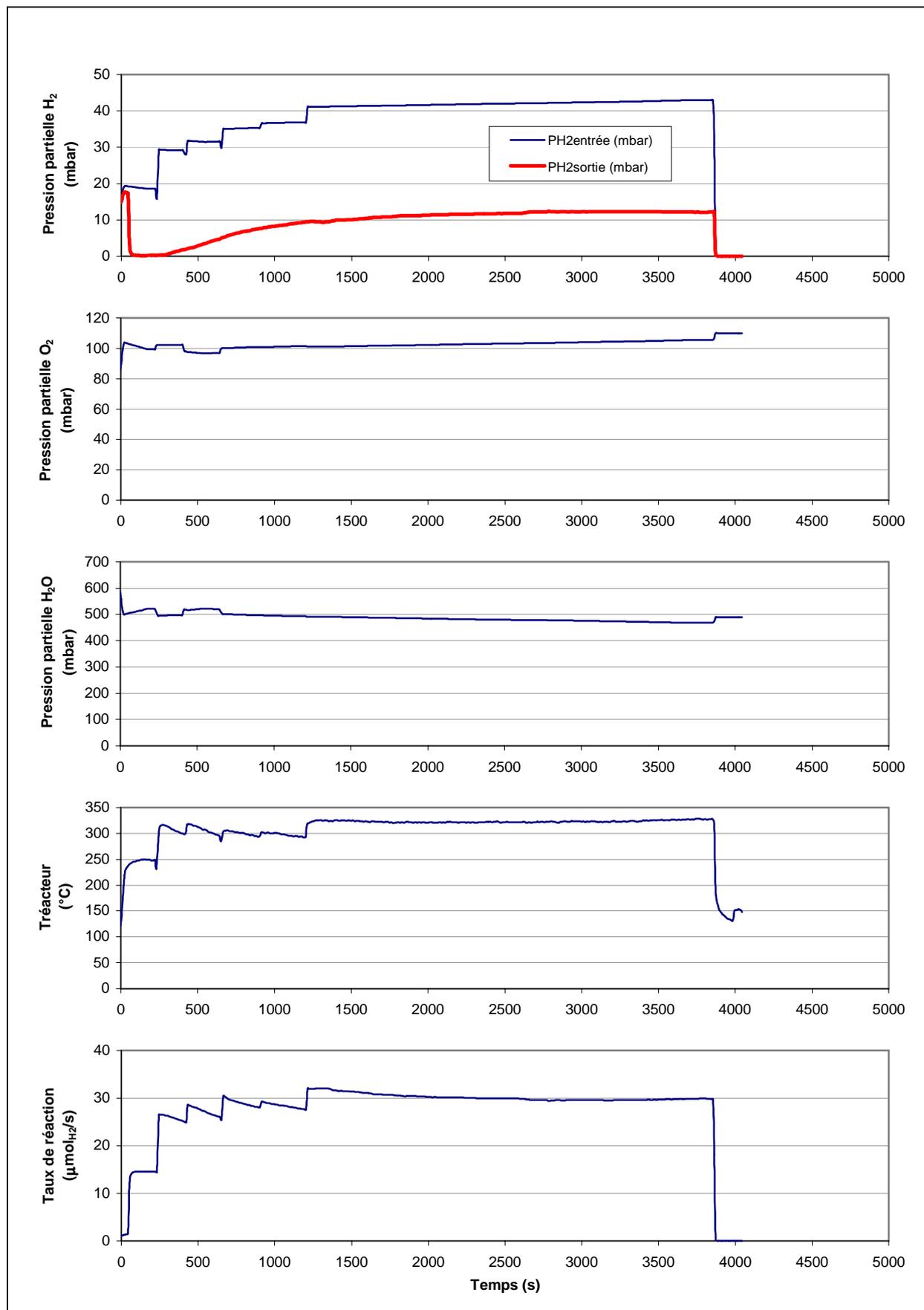
**Figure A25** : essai en présence de Ag à 600°C (PF14PtAg).



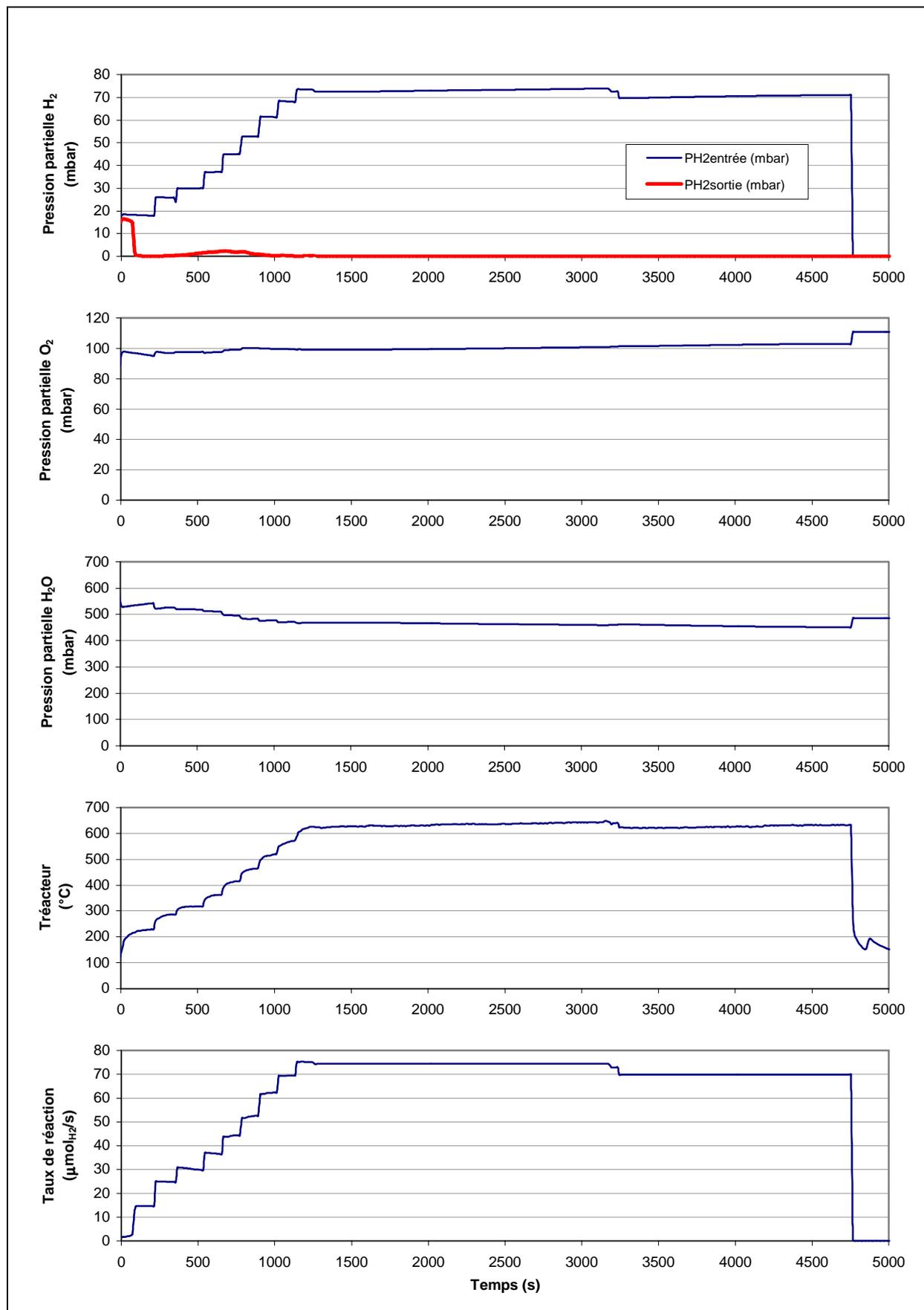
**Figure A26** : essai en présence de CdI<sub>2</sub> à 300°C (PF6PtCdI2).



**Figure A27** : essai en présence de CdI<sub>2</sub> à 600°C (PF7PtCdI2).



**Figure A28 :** essai en présence de InI à 300°C (PF8PtInI).



**Figure A29** : essai en présence de InI à 600°C (PF9PtInI).

## **Bibliographie**



- Acres, G.J., 1966. *Platinum Metal Review*, **10**, p. 60.
- Adams, C.R., Benesi, H.A., Curtis, R.M. et Meisenheimer, R.G., 1962. Particle size determination of supported catalytic metals : platinum on silica gel. *Journal of catalysis*, **1**, pp 336-344.
- Aduriz, H.R., Bodnariuk, P., Coq B. et Figueras, F., 1989. Alumina-supported bimetallics of palladium alloyed with germanium, tin, lead or antimony from organometallic precursors : 1-preparation and characterization. *Journal of Catalysis*, **119**, pp 97-107.
- AEN (Agence à l'Energie Atomique), 1996. Mise en œuvre des techniques de mitigation de l'hydrogène pendant les accidents graves dans les centrales nucléaires. *Avis techniques de l'AEN de l'OCDE (Organisation pour la Coopération et le Développement Economiques) NEA/CSNI/R(96)27*.
- Allison, E.G., et Bond, G.C., 1972. The structure and catalytic properties of palladium-silver and palladium-gold alloys. *Catalysis Reviews*, **7**, n°2, pp 233-289.
- Barbier, J., 1984. Empoisonnement des catalyseurs métalliques. Dans : Catalyse par les métaux : aspects fondamentaux et industriels / ed. par Imelik, B., Martin, G. et Renouprez, A.J. – Paris : *Editions du CNRS*, pp 305-335.
- Benson, J.L., Hwang, H.S. et Boudart, M.J., 1973. Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas. *Journal of Catalysis*, **30**, pp 146-153.
- Bergeret, G., 1997. Characterization of metallic catalysts by X-ray and electron microscopy techniques. Dans : Catalysis by metals / ed. par Renouprez, A.J. et Jobic, H. - Les Ulis : *Les Editions de Physique*, pp 167-180.
- Berne, P., 1997. Evaluation préliminaire de l'influence des coupons de recombineurs sur l'atmosphère de l'enceinte PHEBUS-PF/FPT2. *Rapport d'étude IPSN/SERAC/LESI 97-14*.
- Berthet, B., Bonnin, B. et Bayle, S., 1997. Phebus-FP FPT1 experiment. Dans : PHEBUS-FP Information Seminar / ed. par Scheurer, H. - Cadarache, 23-24 janvier, pp 105-112.
- Bezlepkin, V.V., Shan'gin, N.N., Efanov, A.D. et al., 1995. Analytical and experimental validation of the hydrogen mitigation system for the containment shell of a nuclear power station with a VVER-640 reactor. *Thermal Engineering*, **42**, n°12, pp 997-1004.
- Blanchat, T.K. et Malliakos, A., 1999. Analysis of hydrogen depletion using a scaled passive autocatalytic recombiner. *Nuclear Engineering and Design*, **187**, pp 229-239.
- Bodnar, Z., Mallat, T., Petro, J. et Szabo, S. 1991. Bulk alloy formation during metal ion poisoning of palladium. *Applied catalysis*, **69**, pp 85-95.
- Bouchet, R., 1999. Le polybenzimidazole dopé par les acides : étude de la conduction protonique et application comme membrane d'un capteur potentiométrique à hydrogène. Thèse en Sciences : Institut National Polytechnique de Grenoble, 154 p.

## Bibliographie.

---

- Boreskov, G.K., 1982. Catalytic activation of dioxygen. Dans : Catalysis Science and Technology / ed. par Anderson, J.R. et Boudart, M. - Berlin : *Springer-Verlag*, Vol. 3, Chapitre 2, pp 39-137.
- Boudart, M. et Hwang, H.S., 1975. Solubility of hydrogen in small particles of palladium. *Journal of catalysis*, **39**, pp 44-52.
- Boudart, M. et Hanson, F.V., 1978. The reaction between H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over supported platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, **53**, pp 56-67.
- Boudart, M. et Djega-Mariadassou, G., 1982. Cinétique des réactions en catalyse hétérogène. Paris : *Masson*, 240p.
- Braillard, O., Guieu, S., Hosler, J. et Sliter, G., 1997a. Test of passive catalytic recombiners (PARS) for combustible gas control in nuclear power plants. Dans : 2<sup>nd</sup> International Meeting on advanced Reactor Safety, ARS'97 - Orlando, USA, 8p.
- Braillard, O., Dolla, P. et Sias, G., 1997b. Generic model tests of passive autocatalytic recombiners (PARs) for combustible gas control in nuclear power plants : volume 3 – test data for Siemens PARs. *Note technique CEA/DEC/NT SECA/LECC- 98/023B*.
- Braillard, O., Dolla, P. et Sias, G., 1998a. Rapport des essais du programme EDF recombineur phase 3, recombineur Siemens, Influence des produits de la combustion de câbles électriques d'origine française sur le recombineur d'hydrogène Siemens. *Rapport CEA/DTP/NT SECA/LECC- 98/028*.
- Braillard, O., Dolla, P. et Sias, G., 1998b. Rapport des essais du programme EDF recombineur phase 3, recombineur Siemens, Influence des produits de la dégradation thermique des câbles dans des conditions représentatives d'une situation d'accident grâve. *Rapport CEA/DTP/NT SECA/LECC- 98/029*.
- Braillard, O., Dolla, P. et Sias, G., 1999. Rapport des essais du programme EDF recombineur phase 3, recombineur Siemens, étude de la localisation des ignitions a haute concentration d'hydrogène dans l'enceinte KALI H2. *Rapport CEA/DTP/NT SMET-LETA-99/014*.
- Butt, J.B., 1980. Catalyst poisoning and chemical process dynamics. Dans : Catalyst deactivation / ed. par Delmon, B. et Froment, G.F. - Amsterdam : *Elsevier Science*, pp. 21-41.
- Candy, J.P., Fouilloux, P. et Renouprez, A.J., 1980. Hydrogen adsorption on platinum catalysts. *J.C.S. Faraday I*, **76**, pp 616-629.
- Chakraborty, A.K., 1992. Removal of hydrogen with catalytic recombiners during severe accident situations. Dans : Proceeding of a workshop on hydrogen behaviour and mitigation in water-cooled nuclear power reactors / ed. par Della Loggia, E. - Bruxelles, 4-8 mars 1991, *EUR 14039 EN*, pp 305-316.
- Chang, Y.P., Tsai, R. Sui, F.M., 1999. The effect of thermophoresis on particule deposition from a mixed convection flow onto a vertical flat plate. *Journal of Aerosol Science*, **30**, n°10, pp. 1363-1378.

## **Bibliographie.**

---

- Cronenberg, A.W., 1992. Hydrogen generation behavior in the loft FP-2 and other experiments: comparative assessment for mitigated severe accident conditions. *Nuclear Technology*, **97**, pp 97-112.
- Dautzenberg, F.M., 1989. Ten guidelines for catalyst testing. Dans : Characterisation and catalyst development an interactive approach / ed. par Bradley, S.A., Gattuso, M.J. et Bertolacini, R.J. - Washington, DC : *ACS symposium series*, pp. 99-119.
- Davy, H., 1817. *Ann. Chim. Phys.*, **4**, n°2, p. 260 & p. 347.
- De Laferrière, J., 1998. Automatisation d'un appareil de chimisorption. Rapport de stage de DUT Mesures Physiques de Clermont-Ferrand.
- Deluc, F., 1997. Montage et homologation d'un appareil de chimisorption. Rapport de stage de DUT Mesures Physiques de Clermont-Ferrand.
- Deutschmann, O., Warnatz, J., Allendorf, M.D. *et al.*, 1993. Modeling and simulation of hydrogen-oxygen Combustion on Platinum Catalyst. Dans : Energy efficiency in process technology, Athènes, 19-22 octobre 1992, *EUR 14594 EN*, pp 862-871.
- Dewit, W.A., Koroll, G.W., Loesel Sitar, J. et Graham, W.R.C., 1997. Hydrogen recombiner development at AECL. Dans : Proceedings of the OECD/NEA/CSNI workshop on the implementation of hydrogen mitigation techniques / ed. par Koroll, G.W., Rohde, J. et Royen, J., - Winnipeg, Canada, 13-15 mai 1996, *NEA/CSNI/R(96)8*, pp 297-314.
- Döbereiner, J., 1923. *Schweigg. J.*, **39**, p. 1.
- Eckardt, G., 1999. Visit of PAR installation and insitu-PASS at GNK 1 / 2, 19-20 octobre, *SIEMENS AG-KWU*.
- Engel, T. et Kuipers, H., 1979. A molecular-beam investigation of the reaction  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$  on Pd(111). *Surface Science*, **90**, pp 181-196.
- Ertl, G., 1984. Kinetics of chemical processes on well-defined surfaces. Dans : Catalysis Science and Technology / ed. par Anderson, J.R. et Boudart, M. - Berlin : *Springer-Verlag*, Vol. 4, Chapitre 3, pp 209-281.
- Faraday, M., 1834. *Pogg. Ann.*, **33**, p. 149.
- Farkas, A., Krabetz, R. et Mross, W.D., 1986. Catalysis and Catalysts. Dans : Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vth Ed. / ed. par Gerhartz, W. - Weinheim, Vol. A5, pp 313-367.
- Ferradini, C. et Pucheault, J., 1983. Biologie de l'action des rayonnements ionisants. Paris : *Masson*.
- Fineschi, F., 1992. A strategy for hydrogen risks in wwer nuclear power plants. Dans : Proceeding of a workshop on hydrogen behaviour and mitigation in water-cooled nuclear power reactors / ed. par Della Loggia, E. - Bruxelles, 4-8 mars 1991, *EUR 14039 EN*, pp 343-353.

## Bibliographie.

---

- Fineschi, F., Bazzichi, M. et Carcassi, M., 1996. A study on the hydrogen recombination rates of catalytic recombiners and deliberate ignition. *Nuclear Engineering and Design*, **166**, pp 481-494.
- Fouletier, J., 1991. Capteurs de composition gazeuse. Dans : Les capteurs en instrumentation industrielle / ed. par Asch, G. - Paris : *Dunod*, Chapitre 19, pp 779-807.
- Fournier-Bidoz, V., 1997. Description pratique d'une méthode de dosage des traces d'iode inorganique dans les solutions aqueuses. *Rapport d'étude IPSN/SERAC/LPMC/97-10*.
- Fournier-Bidoz, V., 1998. Mise au point d'un dispositif de production d'iode moléculaire gazeux dans le cadre du programme expérimental CARAIDAS. *Rapport d'étude IPSN/SERAC/LPMC/98-04*.
- Freel, J., 1972. Chemisorption on supported platinum : I Evaluation of a pulse method. *Journal of catalysis*, **25**, pp 139-148.
- Gaillot, S., Garnier, Y., Jeury, F. and Hanniet, N., 1997. Thermal-hydraulics, aerosols, gaseous iodine in the containment. Dans : PHEBUS-FP Information Seminar / ed. par Scheurer, H. - Cadarache, 23-24 janvier, pp 123-129.
- Garnier, Y., Ed., 1999. FPT1 — Analyses des mesures aérosols réalisées dans l'enceinte REPF-502 : établissement de cinétiques de répartition et d'un premier bilan. *Note technique IPSN/LEMRA n°5/99*.
- Gentry, S.J. et Walsh, P.T., 1984. Poison-resistant catalytic flammable-gas sensing elements. *Sensors Actuators*, **5**, pp 239-251.
- Grigoriev, S., Davidov, Y.G., Stolyvarova, G. et Khodulev, L., 1992. Some aspects of hydrogen catalytic recombiner operation under severe accident conditions. Dans : Proceeding of a workshop on hydrogen behaviour and mitigation in water-cooled nuclear power reactors / ed. par Della Loggia, E. - Bruxelles, 4-8 mars 1991, *EUR 14039 EN*, pp 324-332.
- Guieu, S., 1998. Essais effectués début 1998 par EDF sur les recombineurs catalytiques d'hydrogène. *Note d'étude EDF/SEPTEN IN 98-0449 SGU*.
- Hadida, Ph. Et Vendel, J., 1996. Expérience H2PAR : influence de la position du recombiner sur les écoulements induits, évaluation du dépôt des aérosols sur les plaques catalytiques. *Rapport d'étude IPSN/SERAC/LPMC/96-02*.
- Harada, M., Asakura, K., Ueki, Y. et Toshima, N., 1992. Structure of polymer - protected palladium/platinum bimetallic clusters at the oxidized state. Extended X-ray absorption fine structure analysis. *The Journal of Physical Chemistry*, **96**, n° 24, pp 9730-9738.
- Haruta, M. et Sano, H., 1981. Catalytic combustion of hydrogen I—its role in hydrogen utilization system and screening of catalyst materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, **6**, n° 6, pp 601-608.
- Heck, H., 1992a. Concept and qualification of a combined system for hydrogen mitigation after severe accidents. Dans : Proceeding of a workshop on hydrogen behaviour and

## Bibliographie.

---

- mitigation in water-cooled nuclear power reactors / ed. par Della Loggia, E. - Bruxelles, 4-8 mars 1991, *EUR 14039 EN*, pp 240-246.
- Heck R. et Hill, A., 1992b. A two-pronged approach to hydrogen reduction. *Nuclear Engineering*, **37**, pp 21-28.
- Heck, R., Kelber, G., Schmidt, K. et Zimmer, H.J., 1995. Hydrogen reduction following severe accidents using the dual recombiner – igniter concept. *Nuclear Engineering and Design*, **157**, pp 311-319.
- Hegedus, L.L. et McCabe, R.W., 1980. Catalyst poisoning. Dans : Studies in surface science and catalysis / ed. par Delmon B. et Froment G.F.- Amsterdam : *Elsevier Science*, Vol. 6, pp 471-505.
- Hellsing, B., Kasemo, B. et Zhdanov, V.P., 1991. Kinetics of the hydrogen-oxygen reaction on platinum. *Journal of Catalysis* **132**, pp 210-228.
- Imelik, B. et Védrine, J.C., 1988. Les techniques physiques d'étude des catalyseurs. Paris : *Editions Technip*, 892p.
- Jacquemain, D. et Hanniet, N., 1999. An overview of the gaseous iodine data in the experimental circuits and the containment in the two first PHEBUS test FPT-0 and FPT-1. *Document PHEBUS PF n°IP/99/428*.
- Jones, M.G. et Nevell, T.G., 1990. Oxidation of hydrogen over supported palladium. *Journal of Catalysis*, **122**, pp 219-229.
- Joyner, R.W. et Pendry, J.B., 1988. A method of estimating the minimum amount of material required to poison or promote a supported metal catalyst. *Catalysis Letters*, **1**, p. 1-6.
- Karwat, H., 1990. Igniters to mitigate the risk of hydrogen explosions – a critical review. *Nuclear Engineering and Design*, **118**, pp 267-271.
- Karwat, H., 1994. Hydrogen mitigation in steel shell containments of pressurized water reactors. *Kerntechnik*, **59**, n° 4-5, pp 171-177.
- Kip, B.J., Duivenvoorden, F.B.M., Koningsberger, D.C. et Prins, P., 1987. Determination of metal particle size of highly dispersed rh, ir, and pt catalysts by hydrogen chemisorption and EXAFS. *Journal of catalysis*, **105**, pp 26-38.
- Kiraly, Z., Mastalir, A. , Berger, F. et Dékany, I., 1997. Sorption and microcalorimetric investigations of palladium/hydrogen interactions on palladium-graphimite intercalation catalyst. *Langmuir*, **13**, pp 465-468.
- Le Page, J.F. et al., 1987. Applied heterogeneous catalysis - design, manufacture, use of solid catalysts. Paris : *Editions Technip*, 515p.
- Leteinturier, D., Petit, M., Studer, E. et al., 1998. Synthèse des essais H2PAR, période mi-96 à mi-98, travaux du DPEA et du DPRE, *Rapport IPSN/DPEA/98-01 et DPRE/98-02*, 229p.
- Libmann, J., 1996. Eléments de sûreté nucléaire. Paris : *Editions de Physique & IPSN*, 574p.

## Bibliographie.

---

- Li-Dun, A. et Quan, D.Y., 1990. Mechanism of sulfur poisoning of supported Pd(Pt)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reaction. *Applied Catalysis*, **66**, pp 219-234.
- Ljungström, S., Kasemo, B., Rosen, A. *et al.*, 1989. An experimental study of the kinetics of OH and H<sub>2</sub>O formation on Pt in the H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> reaction. *Surface Science*, **216**, pp 63-92.
- Malhomme, A., 2000. Catalyseurs bimétalliques PdPt/SiO<sub>2</sub> élaborés par voie organométallique. Structure et réactivité dans l'hydrogénation de molécules insaturées en milieu soufré. Thèse en Sciences : Lyon I, 137 p.
- Mallat, T. et Petro, J. 1990. Selective hydrodehalogenation of an olefinic compound on doubly poisoned palladium-carbon catalyst; the mechanism of metal ion poisoning. *Applied catalysis*, **57**, pp71-81.
- Marchand, C., 1996. Application du code gemini2 aux expériences H2PAR. *Fiche technique IPSN/DPEA/SEAC/96/029*.
- Marchand, C., 1997. Production d'iodures organiques à partir des surfaces peintes de l'enceinte de confinement d'un réacteur à eau pressurisée en situation accidentelle. Thèse en Sciences : Paris XI, 218p.
- Marchand, C., Rongier, P., Fallot, A., Studer, E., 1998. Programme H2PAR, résultats et interprétations des essais EP1 à EP7. *Note technique IPSN/DPEA/SEAC/98-003*.
- Maurel, R. et Barbier, J., 1978. Activité des catalyseurs métalliques. VI—Effet de l'addition de quelques ions métalliques sur l'activité et la sélectivité du platine déposé sur alumine. *Journal de chimie Physique*, **75**, n°4, pp 410-413.
- Maxted, E.B., 1951. The poisoning of metallic catalysts. *Advances in Catalysis*, **3**, pp 129-177.
- Méthivier, Ch., Béguin, B., Brun, M., Massardier, J. et Bertolini, J.C., 1998. Pd/SiC Catalysts, Characterization and catalytic activity for the methane total oxidation. *Journal of Catalysis*, **173**, n° 2, pp 374-382.
- Moraweck, B., Clugnet, G. et Renouprez, A., 1986. *Journal de chimie physique*, **83**, p. 265.
- Morfin, F., 1996. Combustion catalytique de l'hydrogène. Rapport de stage de DEA Sciences des matériaux et des surfaces : Lyon I, 39p.
- Morfin, F. et Sabroux, J.C., 1997a. Carbone et composés du carbone dans l'expérience H2PAR. *Note technique IPSN/SERAC/LPMC/97-15*.
- Morfin, F. et Delichère, P., 1997b. Analyses de surfaces des plaques catalytiques ayant subi les essais E2bis et E3. *Note technique confidentielle IPSN/SERAC/LPMC*.
- Morfin, F. et Sabroux, J.C., 1997c. Brefs commentaires sur le diagramme dit "de Shapiro" et les utilisations qui en sont faites. *Note technique IPSN/SERAC/LPMC/97-18*.
- Morfin, F., Rongier, P., Bonhomme, T et Perez, C., 1998. Rapport d'expérience — H2PAR : essai PHEB03. *Rapport IPSN/DPRE/SERE 98/028 (I)*.

## Bibliographie.

---

- Morfin, F., Delichère, P. et Wicker, G., 1999. Experience H2PAR, analyses de surfaces des plaques catalytiques Siemens ayant subi les essais KALI-H2 "Feu de câbles" et "Dégradation thermique". *Note technique confidentielle IPSN/SERAC/LPMAC*.
- Neeb, K.H., 1997. The radiochemistry of nuclear power plants with light water reactors. Berlin : *Walter de Gruyter*, 725 pp.
- O'Rear, D.J., Löffler, D.G. et Boudart, M. 1990. Stoichiometry of the titration by dihydrogen of oxygen adsorbed on platinum. *Journal of catalysis*, **121**, pp 131-140.
- Palmer, M.B. et Vannice, M.A., 1980. The effect of preparation variables on the dispersion of supported platinum catalyst. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **30**, pp 205-216.
- Pascal, P., 1960. Iode. Dans : Nouveau traité de chimie minérale, TOME XVI / ed. par Pascal, P. Paris : *Masson et C<sup>ie</sup>*, pp 449-500.
- Perez, C., 1998. Etude d'un four à induction et de son convertisseur d'alimentation. Mémoire d'ingénieur CNAM en électrotechnique, centre régional d'Aix en Provence.
- Petersson, L.-G., Dannetun, H.M. et Lundstöm, I., 1985. Water production on palladium in hydrogen-oxygen atmospheres. *Surface Science*, **163**, pp 273-284.
- Pfefferle, L.D. et Pfefferle, W.C., 1987. Catalysis in combustion. *Catalysis Review - Science Engineering*, **29**, pp 219-267.
- Reim, W. et Hurlbauss, D., 1995. Protection of the containment of the twin BWR KRB II plant against overpressure failure during severe accidents. *Nuclear Engineering and Design*, **157**, pp 321-335.
- Renoux, A. et Boulaud, D., 1998. Les aérosols - Physique et métrologie. Paris : Lavoisier TEC & DOC.
- Ricciardi, L. et Armand, P., 1998a. Simulation multidimensionnelle de l'écoulement et des transferts de masse et de chaleur dans un recombineur catalytique. *Rapport d'étude IPSN/SERAC/LPMC/98-02*.
- Ricciardi, L. et Armand, P., 1998b. Simulation multidimensionnelle de l'écoulement et des transferts de masse et de chaleur dans un recombineur catalytique, application a des essais H2PAR. *Rapport d'étude IPSN/SERAC/LPMC/98-08*.
- Ricciardi, L. et Sabroux, J.C., 1999 - 2. Simulation multidimensionnelle de l'écoulement et des transferts de masse et de chaleur dans un recombineur catalytique, application a des études paramétriques. *Rapport d'étude IPSN/SERAC/LPMC/99-01*.
- Rocheffort, A. et Peltier, F., 1991. Les petites particules métalliques supportées. *Revue de l'institut français du pétrole*, **46**, n°2, pp 221-249.
- Rohde, J., Chakraborty, A.K. et Huttermann, B., 1992. Mitigation of hydrogen threats to large dry containments (german approach). Dans : Proceeding of a workshop on hydrogen

## Bibliographie.

---

- behaviour and mitigation in water-cooled nuclear power reactors / ed. par Della Loggia, E. - Bruxelles, 4-8 mars 1991, *EUR 14039 EN*, pp 224-239.
- Rongier, P., Perez, C. et Bonhomme, T., 1997. Rapport d'expérience - H2-PAR - essai E1. *Note technique IPSN/DPRE/SERE 97/021*.
- Rongier, P., Bonhomme, T. et Perez, C., 1998a. Rapport d'expérience - H2-PAR - essai d'un recombineur AECL. *Rapport IPSN/DPRE/SERE 98/031*.
- Rongier, P., Bonhomme, T. et Perez, C., 1998b. Rapport d'expérience - H2-PAR - essai E17 et E21. *Rapport IPSN/DPRE/SERE 98/027*.
- Rongier, P., Bonhomme, T. et Perez, C., 1998c. Rapport d'expérience - H2-PAR - essai E12 et E12bis. *Rapport IPSN/DPRE/SERE 98/017*.
- Rongier, P., Bonhomme, T. et Perez, C., 1998d. Rapport d'expérience — H2PAR : essai PHEB02. *Rapport IPSN/DPRE/SERE 98/013 (I)*.
- Rongier, P., Bonhomme, T. et Perez, C., 1999. 2<sup>ème</sup> synthèse expérimentale H2PAR, détermination des conditions d'inflammation d'un mélange air/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O par les recombineurs Siemens et AECL. *Rapport IPSN/DPRE/SERLAB 99/004 (I)*.
- Rousset, J.L., Khanra, B.C., Cadrot, A.M., Cadete Santos Aires, F.J., Renouprez, A.J. et Pellarin, M., 1996. Investigations on supported bimetallic PdPt nanostructures. *Surface Science*, **352-354**, pp 583-587.
- Sabroux, J.C., Arnaud, A., Berne, P., Clément, B., Mailliat, A., Morfin, F., Petit, M., Poletiko, C., Rodiac, F., Rongier, P., Schwarz, M., Studer, E., Vérot, B. et Von Der Hardt, P., 1997. Feasibility report on testing passive autocatalytic recombiners in the PHEBUS-FP experiment. *Rapport d'Etudes IPSN/SERAC/LPMC/97-09*.
- Sabroux, J.C., Morfin, F., Ricciardi, L. and Cochaud, C., 1998a. Recombiner coupons in FPT2: proposal for an exposure time. *Rapport d'Etude IPSN/SERAC/LPMC/98-16*.
- Sabroux, J.C., Morfin, F. et Cochaud, C., 1998b. PHEB02 and PHEB03 Tests in H2-PAR : an Overview. *Note technique IPSN/SERAC/LPMC/98-12*.
- Sabroux, J.C., Morfin, F., Petit, M., 1999. Recombiner coupons in FPT2: vaporisation and thermal decomposition of metal iodides. *Note technique IPSN/DPEA/Dir/99-02*.
- Sanemasa, I., Kobayashi, T., Piao, C.Y. et Digushi, T., 1983. Equilibrium solubilities of iodine vapor in water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **57**, pp 1352-1357.
- Schwarz, M., Hache, G. et Von Der Hart, P., 1999. PHEBUS FP: a severe accident research programme for current and advanced light water reactors. *Nuclear Engineering and Design*, **187**, pp 47-69.
- Sepúlveda, J.H. et Fígoli, N.S., 1993. The influence of calcination temperature on Pd dispersion and hydrogen solubility in Pd/SiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, **68**, pp 257-264.
- Shapiro, Z.M. et Moffette, T.R., 1957. Hydrogen flammability data and application to PWR LOCA. *WAPD-SC-545*.

## Bibliographie.

---

- Shelef, M., Otto, K. et Otto, N.C., 1978. Poisoning of automotive catalyts. *Advances in catalysis*, **27**, pp 311-365.
- Stolze, P., 1997. Post-inertisation of PWR containments by injection of liquid carbon dioxide. *Kerntechnik*, **62**, n° 5-6, pp 211-216.
- Stradella, L., 1992. Heats of adsorption of different gases on polycrystalline transition metals. *Adsorption Science & Technology*, **9**, n° 3, pp 190-198.
- Studer, E., Rongier, P., Fallot, A. et Vendel, J., 1997. Programme H2PAR. Note de Présentation. *Note Technique IPSN/DPEA/SEAC/97-070*.
- Studer, E., 1998. Comparaison des efficacités de recombinaison dans les essais KALI-H2 et H2-PAR. *Fiche technique IPSN/DPEA/SEAC/98-046*.
- Studer, E., Durin, M., Petit, M. et al., 1999. Assessment of hydrogen risk in PWR. Nuclear Safety Research, Eurosafe, Paris, 18-19 novembre, 12pp.
- Swift, D.L., 1972. Thermal precipitators. Dans : Air sampling instruments. American conference of governmental industrial hygienists, Cincinnati, Oh., pp Q2-Q7.
- Teichel, H., 1996. Objectives in developing the European pressurized water reactor. *Nuclear Engineering and Design*, **165**, pp 271-276.
- Toth, L.M., Malinauskas, A.P., Eidam, G.R. et Burton H.M., 1986. The Three Mile Island accident : diagnosis and prognosis. Washington, D.C. : *American Chemical Society Symposium Series*, 301 p. Le lecteur intéressé peut aussi consulter le site Internet : The American Experience - Meltdown at Three Mile Island : <http://www.pbs.org/wgbh/amex/three/index.html>.
- Trillat, J. F., 1997. Réduction de NO par CO sur catalyseurs bimétalliques Pd-Mn. Application à la conversion de mélanges complexes en post-combustion automobile (moteurs à essence). Thèse en Sciences : Lyon I, 213p.
- Trillat J.F., Renouprez, A.J., Moraveck, B., Massardier, J. et Bergeret, G., 1998. Pd-Mn silica supported catalysts : 1 - formation of bimetallic particules. *Journal of Catalysis*, **179**, n° 2, pp 390-399.
- Valden, M., Lai, X. et Goodman, D.W., 1998. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*, **281**, pp 1647-1650.
- Villiermaux, J., 1993. Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. *2e ed.*, Paris : *Tec & Doc Lavoisier*, 448p.
- Watts, S.F. et Roberts, C.N., 1999. Hydrogen sulfide from car catalytic converters. *Atmospheric Environment*, **33**, pp 169-170.
- Wei, Y., Shimizu, M., Takeshita, K. et al., 1997. Kinetics of iodine poisoning of hydrophobic pt/sdbc catalyst for hydrogen exchange reaction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **75**, pp 502-508.

## **Bibliographie.**

---

- Weissman-Wenocur, D.L. et Spicer, W.E., 1983. Comparison between the catalytic activities of Pd(111) and Pd-Au(111) for water synthesis. *Surface Science*, **133**, pp 499-515.
- Yablonskii, G.S., Bykov, V.I., Elokhin, V.I. et Gorban, A.N., 1991. Kinetic models of catalytic reactions. Dans : Comprehensive chemical kinetics / ed. par Compton, R.G. - Amsterdam : *Elsevier Science*, Vol. 32, 400p.
- Yasuda, H., Matsubayashi, N., Sato, T. et Yoshimura, Y., 1998. Confirmation of sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt supported on highly acidic USY zeolite by EXAFS. *Catalysis Letters*, **54**, pp 23-27.
- Yasuda, H., Sato, T. et Yoshimura, Y., 1999. Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation. *Catalysis Today*, **50**, pp 63-71.
- Zavaleta, P., 1999. Validation du modèle recombiné du code TONUS. 2<sup>ème</sup> partie : calcul des essais H2PAR et KALI H2. *Rapport d'étude IPSN/SERAC/LPMAC/99-13*.

<b>NOM : MORFIN</b> (avec précision du nom de jeune fille le cas échéant)		<b>DATE DE SOUTENANCE</b>
<b>Prénom : Franck</b>		30 juin 2000
<b>TITRE :</b> Combustion catalytique de l'hydrogène comme parade au risque de déflagration dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave : étude de l'empoisonnement des catalyseurs en atmosphère représentative.		
<b>TITLE :</b> Catalytic combustion of hydrogen as a technique for mitigating hydrogen risk in a LWR containment under severe accident conditions: study of catalysts poisoning in a representative atmosphere.		
<b>NATURE :</b> NOUVEAU <input checked="" type="checkbox"/> DOCT	LABEL EUROPEEN <input type="checkbox"/> OUI <input checked="" type="checkbox"/> NON	<b>Numéro d'ordre :</b> 116-2000 <b>Spécialité :</b> catalyse et chimie physique des interfaces.
<b>Cote B.I.U. – Lyon :</b>		<b>CLASSE :</b>
<p><b>Résumé :</b> En cas d'accident grave, avec fusion des barreaux de combustible dans un réacteur nucléaire à eau sous pression, une importante quantité d'hydrogène serait relâchée du circuit primaire. Cet hydrogène, bien qu'accompagné de vapeur d'eau, pourrait alors produire un mélange inflammable avec l'air contenu dans l'enceinte de confinement. La combustion catalytique de cet hydrogène est l'une des parades adoptées pour limiter le risque d'une explosion mettant en péril l'intégrité de cette enceinte.</p> <p>Dans le contexte de la sûreté nucléaire, nous étudions le comportement des réacteurs catalytiques industriels, appelés <i>recombineurs</i>, en atmosphère représentative, c'est à dire incluant, outre l'air, l'hydrogène et la vapeur d'eau, de nombreux gaz et particules dont certains éléments (par exemple Se, Te et I, provenant de la fusion du cœur) sont connus pour être poisons des catalyseurs utilisés. Cette étude s'appuie, d'une part, sur des "expériences globales" dans une maquette d'enceinte au 1/22<sup>ème</sup> permettant de déterminer l'efficacité des recombineurs en atmosphère représentative et, d'autre part, sur des expériences analytiques mettant en œuvre des catalyseurs génériques exposés à diverses formes physico-chimiques de l'iode, considérées comme poisons potentiels. Ces dernières expériences ont permis de pallier les manques de représentativité de la maquette, et de différencier la réponse de diverses phases catalytiques actives (Pt, Pd et alliages Pt-Pd) vis-à-vis de leur empoisonnement par l'iode. Nous avons expliqué la conservation de l'efficacité des recombineurs industriels en atmosphère représentative par leur fonctionnement en régime de diffusion externe et par les faibles quantités de poisons potentiels mis en jeu. Enfin, les expériences analytiques mettant en œuvre des iodures, interprétées par des calculs d'équilibre thermodynamique, ont montré l'incidence du fonctionnement des recombineurs sur la physico-chimie de l'atmosphère de l'enceinte en situation accidentelle.</p> <p><b>Abstract:</b> In case of a severe nuclear reactor accident (beyond design basis accident), with extensive fuel rod damage, a significant quantity of hydrogen would be produced in the reactor primary circuit. Build-up of this combustible gas in the air-filled reactor building could eventually lead to an explosion and, in extreme conditions, to the failure of the containment. In situ catalytic combustion of this hydrogen is one of the mitigation techniques proposed to reduce the so-called hydrogen risk in post-accident PWR containments. In a nuclear safety perspective, we have studied the performances of Passive Autocatalytic (hydrogen) Recombiners (or PARs) in a representative atmosphere including, beside air, steam and hydrogen, a complex mixture of aerosol particles and vapours incorporating chemical elements (e.g., I or Te) known to be potential poisons of the catalytic materials making-up the recombineurs. This study is based on 1) phenomenological (or "global") experiments, in a containment mock-up (H2-PAR) at the 1/22<sup>nd</sup> scale, making it possible to investigate into the efficiency of recombineurs immersed in the representative atmosphere, and on 2) analytical experiments (catalyst testing) in a small laboratory reactor exposing catalysts to iodine and iodine compounds. The analytical experiments shed light on properties of the catalysts that could not be investigated in the containment mock-up, such as the relative catalytic activity of Pt, Pd and a Pt-Pd alloy, and their resistance to poisoning by I<sub>2</sub> and by AgI, CsI, InI or CdI<sub>2</sub>. The remarkable resistance to poisoning of the industrial catalysts under scrutiny is interpreted as a consequence of the low poison to catalyst ratio and of the diffusion regime of recombimer operation. At last, experiments with iodides showed that a possible modification of the post-accident containment atmosphere induced by the catalysts is worth examining, since it could alter the iodine source-term in a containment fitted out with recombineurs.</p>		
<b>MOTS-CLES :</b> recombimer d'hydrogène, catalyseurs platine et palladium, alliage PdPt, combustion (oxydation) de l'hydrogène, empoisonnement des catalyseurs, mélange air – hydrogène – vapeur d'eau, risque hydrogène sur un réacteur nucléaire, terme-source.		
<b>Laboratoire(s) de recherches :</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Institut de Recherches sur la Catalyse – CNRS, 2 avenue Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.</li> <li>▪ Service d'Etudes et Recherches en Aérocontamination et Confinement – IPSN/CEA, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex.</li> </ul>		
<b>Directeur de recherches :</b> A. J. RENOUPREZ, Directeur de Recherches au CNRS.		
<b>Président du Jury :</b> Monsieur le Professeur E. GARBOWSKI.		
<b>Composition du jury :</b> D. BOULAUD (DR CEA), M. FORISSIER (DR CNRS), B. A. ECKARDT (Ing. SIEMENS), S. GUIEU (Ing. EDF), A. J. RENOUPREZ (DR CNRS), J. C. SABROUX (Ing. CEA).		