

# ADSORPTION DES ISOTOPES DE L'HYDROGÈNE DANS LA ZÉOLITHE NaX : DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATION

Dans le cadre du traitement d'effluents tritiés, la séparation des isotopes de l'hydrogène peut être réalisée par adsorption de type physique, dite physisorption, sur des matériaux adsorbants. Les zéolithes font partie des matériaux présentant les capacités d'adsorption et les propriétés de séparation les plus intéressantes. L'étude expérimentale du processus d'adsorption couplée à la modélisation par dynamique moléculaire des interactions gaz-solide permet dès maintenant de démontrer l'hétérogénéité du processus d'adsorption sur la zéolithe dite NaX, et de mettre en évidence deux types d'adsorbats différemment liés à la structure zéolithique.

La mise en œuvre des différents isotopes de l'hydrogène sous forme gazeuse (hydrogène, deutérium, tritium) au CEA – Valduc implique l'exploitation de divers procédés. Cette exploitation génère des effluents résiduels contenant des espèces tritiées. Le développement d'un procédé de décontamination poussée doit permettre de rendre possible le rejet de ces effluents dans le respect des autorisations réglementaires.

Parmi les techniques de séparation des isotopes de l'hydrogène disponibles, la physisorption par un matériau poreux apparaît comme une alternative prometteuse. Plusieurs études expérimentales montrent ainsi

que dans des conditions cryogéniques, des matériaux inorganiques nanostructurés tels que les zéolithes possèdent la particularité d'adsorber préférentiellement les isotopes lourds de l'hydrogène. Leurs capacités d'adsorption, leurs propriétés de séparation ainsi que leur stabilité sous rayonnement en font d'excellents candidats pour le développement d'un procédé de séparation de type chromatographique.

Afin de développer de nouvelles zéolithes pour la séparation des isotopes de l'hydrogène, il est nécessaire d'approfondir notre compréhension du processus d'adsorption et d'en identifier les paramètres les plus importants. La combi-

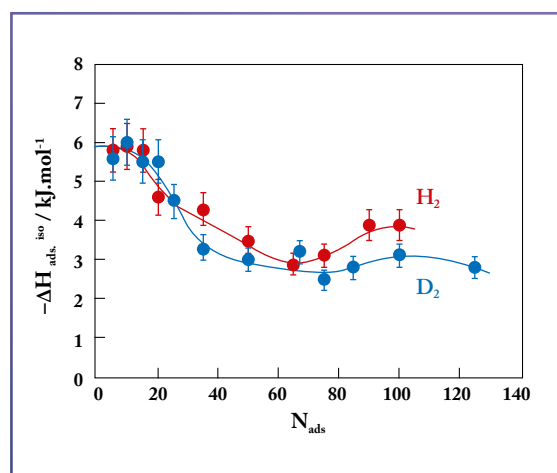


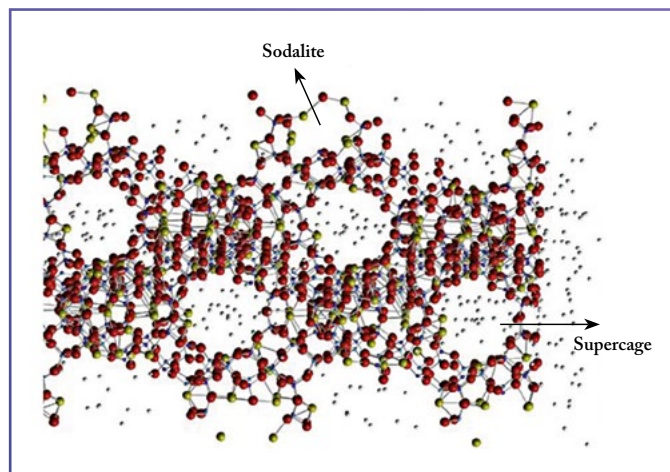
Figure 1

Évolution de la chaleur d'adsorption  $-\Delta H$  de  $H_2$  et  $D_2$ , en fonction du nombre  $N_{ads}$  de molécules adsorbées par unité cristallographique, au cours du remplissage d'une zéolithe NaX. L'hétérogénéité du processus d'adsorption est mise en évidence avec l'existence de sites d'adsorption dits forts, localisés au niveau des cations sodium. Deux domaines de remplissage apparaissent : un premier domaine, pour  $N_{ads} < 20$ , qui correspond à l'adsorption des premières molécules qui interagissent directement avec la surface et plus particulièrement avec les cations sodium ( $Na^+$ ) présents au sein de la structure zéolithique ; un second domaine, pour  $N_{ads} > 20$ , correspond à l'adsorption de composés avec une interaction qui devient énergétiquement plus faible.

raison de mesures expérimentales sur une zéolithe de référence NaX et de la modélisation moléculaire doit notamment permettre d'avoir accès aux paramètres clés des interactions hydrogène-zéolithe.

Pour caractériser le processus de physisorption d'un point de vue énergétique, des isothermes d'adsorption du dihydrogène  $H_2$  et du dideutérium  $D_2$  sur une zéolithe NaX ont été réalisées à différentes températures comprises entre 30 K et 150 K. Une analyse thermodynamique [2] de ces résultats expérimentaux a conduit à déterminer la variation des enthalpies d'adsorption de  $H_2$  et  $D_2$  au cours du remplissage du matériau, c'est-à-dire en fonction du nombre de molécules adsorbées (figure 1). Deux domaines de remplissage sont clairement mis en évidence. Un premier domaine, compris entre 0 et 20 molécules adsorbées par unité cristallographique, où l'enthalpie d'adsorption est de l'ordre de  $-6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (valeur caractéristique des processus de physisorption). Ce domaine correspond à l'adsorption des premières molécules, qui interagissent plus particulièrement avec les cations sodium ( $Na^+$ ) présents au sein de la structure zéolithique. Un second domaine, au-delà de 20 molécules adsorbées par unité cristallographique, correspond à l'adsorption de composés avec une interaction qui devient énergétiquement plus faible.

La simulation numérique du processus d'adsorption a été réalisée par un code de dynamique moléculaire, développé en collaboration avec le laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, qui permet de modéliser simultanément les équilibres et les cinétiques d'adsorption. Le phénomène d'adsorption est décrit à travers l'expression d'un ensemble de potentiels d'interactions intra- et intermoléculaires décrivant la zéolithe NaX [3], l'hydrogène



**Figure 3**

➔ État de la boîte de simulation à l'équilibre d'adsorption : les molécules d'hydrogène n'accèdent pas aux petites cages de sodalite et s'agglomèrent progressivement dans les supercages.

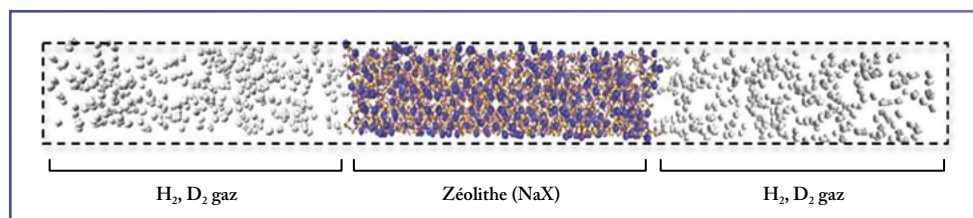
et ses isotopes, ainsi que les interactions  $H_2$ -NaX ou  $D_2$ -NaX [4]. Afin de reproduire le processus d'adsorption, les simulations sont réalisées en exposant une membrane semi-infinie de zéolithe vide à un « réservoir de molécules » contenant les isotopes de l'hydrogène (figure 2). Dans un premier temps, les molécules atteignent la surface externe de la membrane et sont ensuite adsorbées au sein du matériau. L'analyse de la distribution des molécules au sein du matériau adsorbant montre qu'au cours du remplissage les molécules hydrogénées ont tendance à s'agglomérer au voisinage des cations compensateurs de charges  $Na^+$  dans les supercages de la zéolithe (figure 3). Lorsque le matériau est saturé, il apparaît que la phase adsorbée s'organise de telle sorte que la formation d'une structure caractéristique d'une phase liquide est mise en évidence [2].

La combinaison des données expérimentales et de la modélisation, au travers de la variation de l'enthalpie d'adsorption (figure 1) et de la localisation des espèces hydrogénées dans les supercages (figure 3),

permet de mettre en évidence l'existence de deux types d'interaction de l'hydrogène adsorbé au sein de la zéolithe NaX. La nature des cations représente un des paramètres essentiels pour la définition d'une zéolithe sélective et répondant spécifiquement à nos besoins d'exploitation. De récents travaux montrent que le remplacement des cations  $Na^+$  par des cations  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ou  $Ba^{2+}$  peut, dans certains cas, améliorer significativement les performances de séparation (facteur de séparation  $D_2/H_2$  multiplié par 2 à faible remplissage).

## RÉFÉRENCES

- 1 D. BASMAJIAN *et al.*, "Adsorption equilibria of hydrogen, deuterium, and their mixtures", *Can. J. Chem.*, **38**, p. 141-148 (1960).
- 2 J.-M. SALAZAR, S. LECTEZ, C. GAUVIN, M. MACAUD *et al.*, "Adsorption of hydrogen isotopes in the zeolite NaX: Experiments and simulations", *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, p. 13099-13110 (2017).
- 3 M. JEFFROY *et al.*, "Molecular simulation of zeolite flexibility", *Mol. Simul.*, **40**, p. 6-15 (2014).
- 4 E. PANTATOSAKI *et al.*, "Combined atomistic simulation and quasielastic neutron scattering study of the low-temperature dynamics of hydrogen and deuterium confined in NaX zeolite", *J. Phys. Chem. B*, **112**, p. 11708-11715 (2008).



**Figure 2**

➔ Configuration initiale de la boîte de simulation numérique représentant une membrane de zéolithe NaX en équilibre avec une phase gaz composée d'isotopes de l'hydrogène.