



HAL
open science

Modélisation thermomécanique d'un réacteur de séparation de l'oxygène de l'air

Eric Blond, Alain Gasser, Nicolas Richet

► **To cite this version:**

Eric Blond, Alain Gasser, Nicolas Richet. Modélisation thermomécanique d'un réacteur de séparation de l'oxygène de l'air. Matériaux 2006, Nov 2006, Dijon, France. hal-00103340

HAL Id: hal-00103340

<https://hal.science/hal-00103340>

Submitted on 16 May 2018

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

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

Modélisation thermomécanique d'un réacteur de séparation de l'oxygène de l'air

E. Blond¹, A. Gasser¹, N. Richet²

1 – LMSP (UMR 8106 CNRS / ENSAM Paris / Université d'Orléans)
ERT « Conception de structures céramiques hautes températures »
Polytech'Orléans, 8 rue L. de Vinci, 45072 Orléans
eric.blond@univ-orleans.fr

2 –Air Liquide CRCO
1 chemin Porte des Loges
BP126, 78354 Jouy en Josas

RESUME :

L'oxygène peut être séparé de l'air, avec une sélectivité infinie par perméation à travers un conducteur mixte. Afin de mieux appréhender les dégradations observées sur un pilote de laboratoire, et d'aider à la mise au point d'un pilote industriel, une modélisation thermomécanique de la membrane a été réalisée. Ce modèle par éléments finis prend en compte le phénomène d'expansion chimique par l'intermédiaire d'une loi dédiée. Le transport de l'oxygène est simulé par implémentation de la loi de Wagner, en lien avec l'évolution du champ de température. Il ressort des premières simulations que pour garantir la tenue de la membrane il faut une température homogène au sein du réacteur.

MOTS-CLES : conducteur mixte, dilatation chimique, thermomécanique, éléments finis

INTRODUCTION

La séparation de l'oxygène de l'air est couramment réalisée par distillation cryogénique. Depuis plusieurs années, les membranes céramiques conductrices mixtes constituent une alternative intéressante pour la production d'oxygène ultra pur. L'oxygène est séparé de l'air, à haute température, par conduction ionique à travers une membrane dense. La force motrice pour cette séparation est la différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane. Dans les conducteurs mixtes l'électroneutralité est assurée par le changement de valence de certains éléments. En service, le changement de valence des dopants et le déplacement des ions oxygène occasionnent des déformations du réseau cristallin qui se traduisent macroscopiquement par une déformation de la membrane [1], [2], [3].

Afin de confirmer le rôle des déformations chimiques dans la dégradation des membranes [4] et d'étudier l'influence de différents paramètres (géométrie, matériaux, conditions opératoires) une modélisation thermomécanique du réacteur a été réalisée. Celle-ci est relativement complète, tant du point de vue du comportement de la membrane que des sollicitations : le phénomène de déformation chimique est pris en compte par l'implémentation d'un comportement thermomécanique dédié ; le transport de l'oxygène à travers la membrane est simulé en régime transitoire, en lien avec l'évolution du champ de température. Ce modèle, développé dans le cadre classique d'une approche phénoménologique, repose essentiellement sur l'hypothèse de partition des déformations [5].

ELABORATION ET CARACTERISATION DU MATERIAU

La céramique support de ce travail est une pérovskite à base de lanthane, strontium, titane et fer (LSFT), frittée à 1250°C pendant 2h sous azote. Le frittage sous atmosphère inerte permet d'obtenir un matériau fortement sous stoechiométrie en oxygène.

Il est établi que la dilatation chimique est directement corrélée aux variations de sous-stoechiométrie en oxygène (concentration en lacunes d'oxygène) dans le matériau [6], [7], [8], [9]. La déformation chimique du matériau est mesurée en montées linéaires en température et en conditions isothermes. Les montées linéaires en température sont effectuées à la vitesse de 2°C.min⁻¹ sous différentes pressions partielles d'oxygène. Les essais sous conditions isothermes sont réalisés en chauffant l'échantillon sous une

atmosphère identique à celle de frittage (N_2) jusqu'au palier et en modifiant rapidement la pression partielle d'oxygène. Les essais ont été effectués sur un dilatomètre Netzsch 402ED en utilisant des échantillons parallélépipédiques de dimensions 5*5*8 mm. Les atmosphères sont contrôlées à l'aide de débitmètres massiques et la pression partielle d'oxygène mesurée à l'aide d'une sonde.

Les courbes de dilatométrie, en montée linéaire de température, ont toutes une allure similaire en présence d'oxygène (Figure 1). Jusqu'à environ 250°C, on observe une dilatation thermique classique. Au-delà, on mesure une contraction du matériau qui s'explique par l'établissement d'un équilibre entre la concentration en oxygène dans le matériau et celle de l'atmosphère. Dans ce cas, le matériau s'enrichit en oxygène conduisant à la contraction de la maille cristalline. Cette reprise d'oxygène se poursuit jusqu'à environ 500°C, température à laquelle le matériau atteint un état d'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère qui le baigne. Au delà de 500°C, on assiste à nouveau à un phénomène de dilatation purement thermique. Lors du refroidissement, la composition du matériau reste constante car la teneur en oxygène dans l'atmosphère ne varie pas.

L'essai réalisé sous azote (atmosphère identique à celle de frittage du matériau) montre une dilatation purement thermique. Le matériau est donc en équilibre avec l'atmosphère de test, il n'y a ni reprise ni départ d'oxygène. Les hystérésis mesurées entre la chauffe et le refroidissement peuvent être attribuées à une légère densification du matériau à haute température.

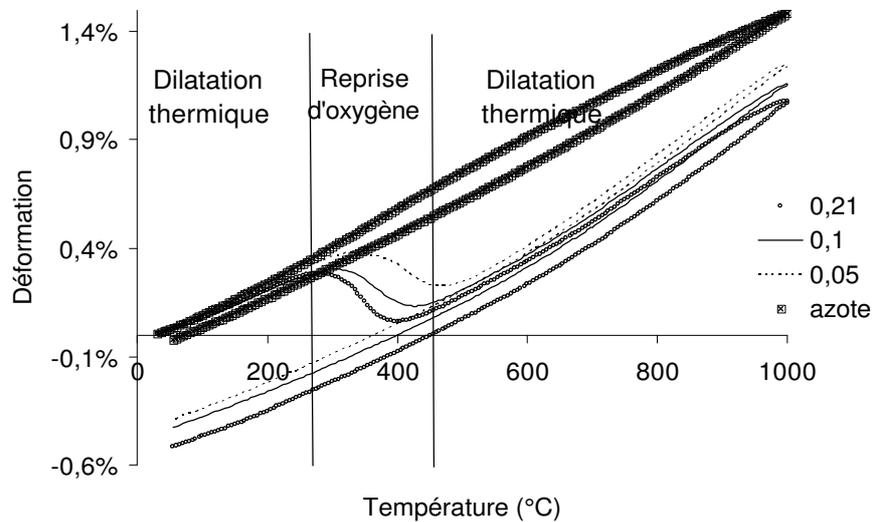


Figure 1 : dilatation sous différentes atmosphères ($2^{\circ}C.min^{-1}$)

La Figure 2 présente sur le même graphique un essai de dilatation thermique en montée linéaire de température sous une pression partielle d'oxygène de 10% et un essai en conditions isothermes à 1000°C sous la même pression partielle d'oxygène. On constate que dans les deux cas, la déformation résiduelle finale (ϵ) est identique.

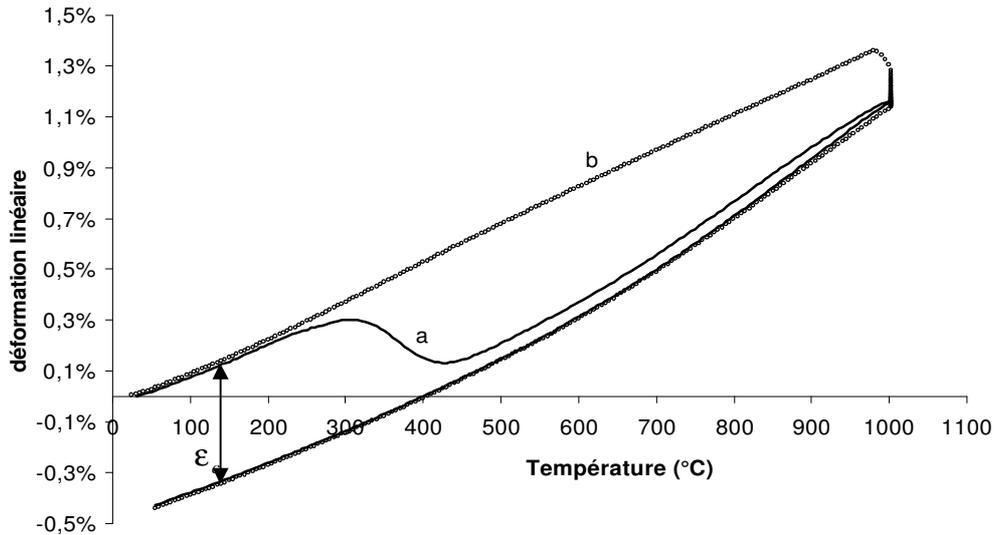


Figure 2 : Identification de la déformation chimique a) dilatation en montée linéaire de température sous $P_{O_2} = 0,1$; b) dilatation en conditions isothermes à 1000°C sous $P_{O_2} = 0,1$

Propriétés thermomécaniques

En vue de la modélisation thermomécanique du réacteur, le module d'élasticité, la contrainte à rupture et le module de Weibull ont été mesurés par flexion 4 points. Ces essais ont été effectués sur une machine de traction MTS-2/M avec une cellule de force de 10kN. Chaque essai a été réalisé sur 10 éprouvettes identiques pour permettre le calcul du module de Weibull. Lors de la fabrication des éprouvettes, de section $6 \times 3 \text{ mm}^2$ et d'une longueur de 61 mm (30 mm entre appui centraux) une attention particulière a été portée au parallélisme des faces opposées et au polissage de l'échantillon (poli miroir). Le coefficient de Poisson a été fixé à 0,25, valeur courante pour les céramiques. La conductivité thermique et la chaleur spécifique ont été déterminées par un essai de flash laser. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Densité ? (kg.m^{-3})	6200
Module d'élasticité E (GPa)	30
Contrainte à rupture (MPa)	97
Module de Weibull	7,7
Coefficient de Poisson ?	0,25
Conductivité thermique ? ($\text{W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)	2
Chaleur spécifique C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)	500
Coefficient de dilatation thermique (°^{-1})	$1,4.10^{-6}$

Tableau 1 : Propriétés thermomécaniques

MODELISATION DE L'EXPANSION CHIMIQUE

La céramique est supposée homogène, isotrope, et son comportement thermo-élastique linéaire. L'existence de l'expansion chimique ne modifie pas ce comportement, seule l'expression de la déformation totale doit être modifiée. L'hypothèse de partition des déformations [5], dont la validité a été confirmée dans le cas de l'expansion chimique des pérovskites par Adler [7], permet d'écrire :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_T + \varepsilon_c \quad (1)$$

Où ε est le tenseur des déformations totales, ε_e le tenseur des déformations élastiques, ε_T le tenseur des déformations thermiques et ε_c le tenseur de l'expansion chimique. Classiquement la déformation thermique est définie par :

$$\varepsilon_T = \alpha(T - T_0)I \quad (2)$$

Où α est le coefficient de dilatation thermique linéaire sécant, T_0 une température de référence et I le tenseur identité. Tout aussi classiquement, le tenseur des déformations élastiques est lié au tenseur des contraintes σ :

$$\sigma = K\varepsilon_e \quad (3)$$

Où K est le tenseur de Hooke.

La cinétique de reprise d'oxygène est supposée infiniment lente en dessous de 200°C, ce qui entraîne que la déformation chimique soit constante dans cette plage. Si on admet que pour les essais réalisés dans ce travail, l'échantillon est en équilibre avec l'atmosphère ambiante lors de la redescente en température, alors la contraction dans cette plage est égale à la déformation chimique pour la pression partielle de l'essai. En effet, pour n'importe quelle température fixée en-dessous de 200°C on a (Figure 2) :

$$\varepsilon_{aller} - \varepsilon_{retour} = (\varepsilon_e + \varepsilon_T) - (\varepsilon_e + \varepsilon_T + \varepsilon_c) = -\varepsilon_c \quad (4)$$

La relation (4) permet d'extraire de chacun des essais sous différentes atmosphères la valeur de l'expansion chimique linéaire associée. Les résultats sont présentés sur la Figure 3. Il est à noter qu'à l'issue des essais de dilatation isotherme, à 1000°C, les échantillons exposés à des atmosphères à 15% et 21% d'oxygène présentaient des fissures visibles à la loupe binoculaire. Enfin, à ce jour les moyens expérimentaux mis en œuvre ne permettent pas de réaliser des pressions partielles inférieures à 5% d'oxygène.

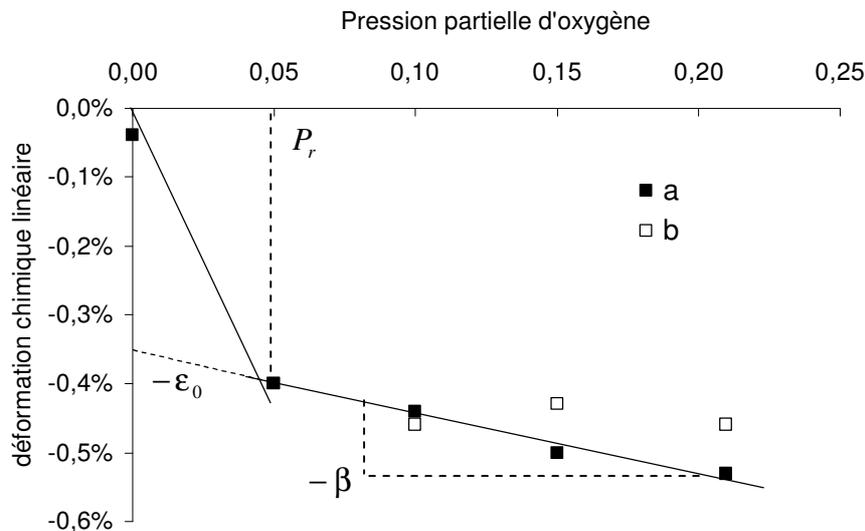


Figure 3 : Déformation chimique en fonction de l'atmosphère : a) dilatations en montée linéaires en température b) dilatations en conditions isothermes à 1000°C.

La Figure 3 met en évidence une dépendance de l'expansion chimique envers la pression partielle d'oxygène qui peut, en première approximation et au vue des résultats disponibles, être décrite par deux droites, elles-mêmes entièrement définies par trois variables :

- P_r , la pression partielle de rupture de pente (0,05)
- β , le coefficient d'expansion chimique pour les fortes pressions partielles (0,0082)
- ε_0 , l'expansion chimique « instantanée » (0,0037).

Toutes ces grandeurs sont sans dimension car la pression partielle n'a pas d'unité, de même que la déformation. Il est à noter que la linéarité supposée de la première partie de la courbe est uniquement due au manque de données expérimentales.

La pression partielle d'oxygène a été choisie comme variable d'état macroscopique associée à la déformation chimique car elle apparaît comme plus facilement contrôlable dans un processus industriel que la concentration de lacunes par exemple. Il convient de noter que l'on s'intéresse ici à la pression partielle au point considéré dans la membrane et non à la pression partielle du gaz introduit dans le réacteur. En cela, il serait plus judicieux de parler d'activité (dans un solide) que de pression partielle (dans un gaz). Toutefois, moyennant le postulat de la continuité pression partielle/activité au travers de la surface d'échange, cet abus de langage semble raisonnable.

On obtient finalement la loi d'expansion chimique suivante :

$$\begin{cases} \forall (P_{O_2} \geq P_r) & \varepsilon_c = -\beta P_{O_2} - \varepsilon_0 \\ \forall (P_{O_2} \leq P_r) & \varepsilon_c = a P_{O_2} \end{cases} \quad (5)$$

La pente a de la première droite est donnée par :

$$a = -\frac{\beta P_r + \varepsilon_0}{P_r} \quad (6)$$

Il semblerait qu'une loi exponentielle reproduise mieux l'évolution de l'expansion chimique en fonction de la pression partielle. Cependant, l'absence de données dans la plage des faibles pressions partielles (pour notre matériau) ne permet pas de corroborer ce fait. Quoiqu'il en soit, les trois coefficients P_r , β , ε_0 n'en restent pas moins des critères intéressants en vue de classer les matériaux et de guider les choix de conception.

MISE EN ŒUVRE DU MODELE

Le modèle d'expansion chimique a été implémenté dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS. La simulation se passe en trois temps :

1. simulation thermique utilisant comme chargement les températures de surface issues de simulations ou de mesures dans le four pilote, afin d'obtenir les températures en tout point et à chaque instant dans la membrane ;
2. utilisation du champ de température issu du calcul précédent comme donnée d'entrée de la simulation de la diffusion de l'oxygène dans la membrane ;
3. utilisation des champs de température et de pression partielle comme données d'entrée de la simulation thermomécanique.

La diffusion de l'oxygène en volume a été simulée en utilisant la loi de Wagner dont l'écriture a été adaptée à une implémentation dans ABAQUS :

$$\vec{J}_{O_2} = D \overrightarrow{\text{grad}}(\ln P_{O_2}) = \frac{D_0 e^{-Q/RT}}{P_{O_2}} \overrightarrow{\text{grad}}(P_{O_2}) \quad (7)$$

Avec D_0 un coefficient de diffusivité « intrinsèque », Q l'énergie d'activation de la conduction ionique et R la constante des gaz parfaits.

Pression partielle P_{O_2}	Energie d'activation Q (Kj.mol ⁻¹)	Diffusivité « intrinsèque » D_0 (m ² .s ⁻¹)
0,21	70,4	1,7 10 ⁻⁶
0,10	80,2	
0,05	95	

Tableau 2 : Valeurs identifiées de la diffusivité et de l'énergie d'activation.

Les coefficients D_0 et Q ont été identifiés par méthode inverse sur l'ensemble des courbes de dilatation (Figure 4). Les résultats sont présentés dans le Tableau 2. L'ordre de grandeur de la diffusivité peut paraître erroné, toutefois l'équation (7) entraîne une définition non usuelle de ce coefficient, d'où l'écart constaté. Comme le montre la Figure 1, la température d'activation n'est pas la même d'une atmosphère à l'autre. Ceci justifie le choix d'une « énergie d'activation » fonction de la pression partielle d'oxygène.

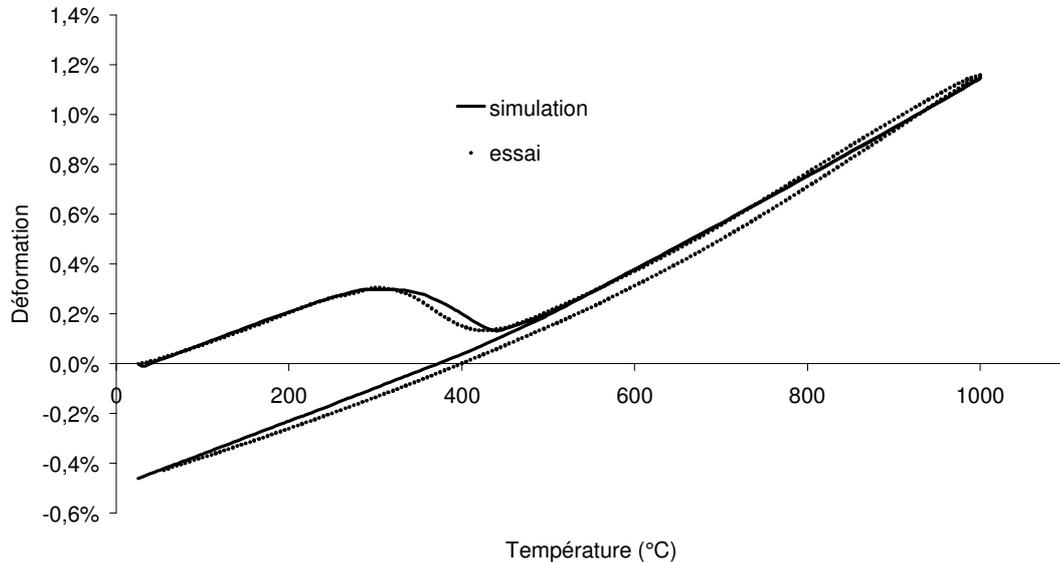


Figure 4 : Identification de la diffusivité et de l'énergie d'activation sur un essai de dilatation linéaire sous une pression partielle d'oxygène de 0,1

VALIDATION EXPERIMENTALE

Des essais de perméation de l'oxygène ont été réalisés sur des tubes de 250 mm de long, 3 mm de diamètre intérieur et 1 mm d'épaisseur. Après une montée en température sous atmosphère inerte de part et d'autre, de l'air est introduit à l'intérieur du tube. Pour ces essais, le scellement utilisé était en polymère et devait être maintenu à température ambiante. Il existe donc un gradient thermique important le long du tube, représenté Figure 5. Au cours de ces essais deux ruptures systématiques ont été observées, une à 5,6 cm et l'autre à 11,2 cm du scellement. De plus, une fissure longitudinale est observée de 11,2 cm à 17 cm.

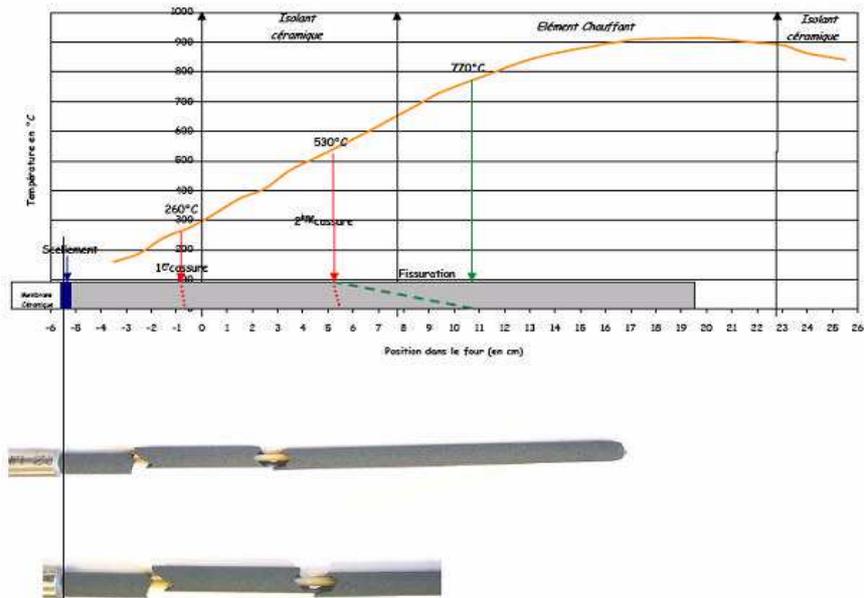


Figure 5 :Essais de perméation, position des ruptures

Pour la simulation par éléments finis le scellement n'a pas été modélisé, il a été remplacé par des conditions aux limites : les déplacements radiaux sont considérés libres (i.e., polymère infiniment souple) et les déplacements axiaux sont bloqués.

Le chargement thermique utilisé est issu de mesures de température par thermocouple dans le pilote de laboratoire. Il est appliqué aux parois du tube afin d'obtenir le champ de température dans le volume de la membrane. Seul le champ de température atteint en régime stationnaire est considéré. Le même maillage (éléments axisymétriques à 8 nœuds) est utilisé pour les trois simulations (thermique, perméation, thermomécanique) afin de supprimer les erreurs induites par l'interpolation spatiale. De même, le pas de temps est fixé pour ne pas faire d'interpolation temporelle sur les champs calculés.

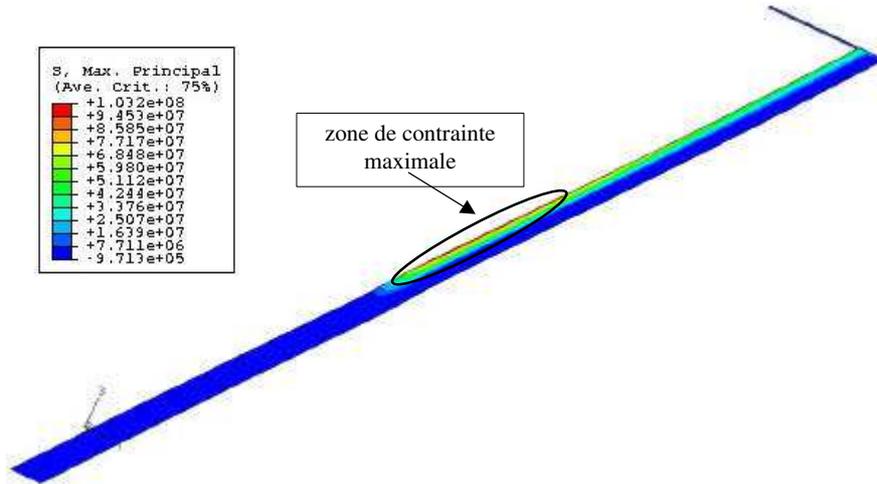


Figure 6 : Champ des contraintes principales maximales en régime stationnaire

Comme on peut le voir sur la Figure 6, la zone la plus sollicitée se situe sur la face interne du tube. La Figure 7 représente l'évolution de la contrainte principale maximale le long de la face interne. On constate une brusque augmentation des sollicitations, la contrainte maximale passant de 0 MPa à 9 cm du scellement à près de 110 MPa à 11,2 cm du scellement. Ce fort gradient de contraintes est probablement à l'origine de la rupture la plus éloignée du scellement. En effet, la position de ce gradient correspond bien à la position de cette rupture (11,2 cm). De plus, la simulation prévoit une zone plus ou moins large de contraintes trop élevées. Dans le cas d'une contrainte ultime de l'ordre de 97 MPa, une fissuration est prévisible dans la zone allant de 11 cm à 15 cm du scellement. Ce résultat est également en bon accord avec les observations. Les écarts entre le test et la simulation sont inférieurs à 10 % tant au niveau de la température que de l'abscisse à laquelle se produit cette rupture. A ce jour, l'origine de la rupture la plus proche du scellement demeure inconnue. Cependant, celle-ci se situe à l'entrée du four, ce qui tend à incriminer le dispositif présent à l'entrée de l'installation.

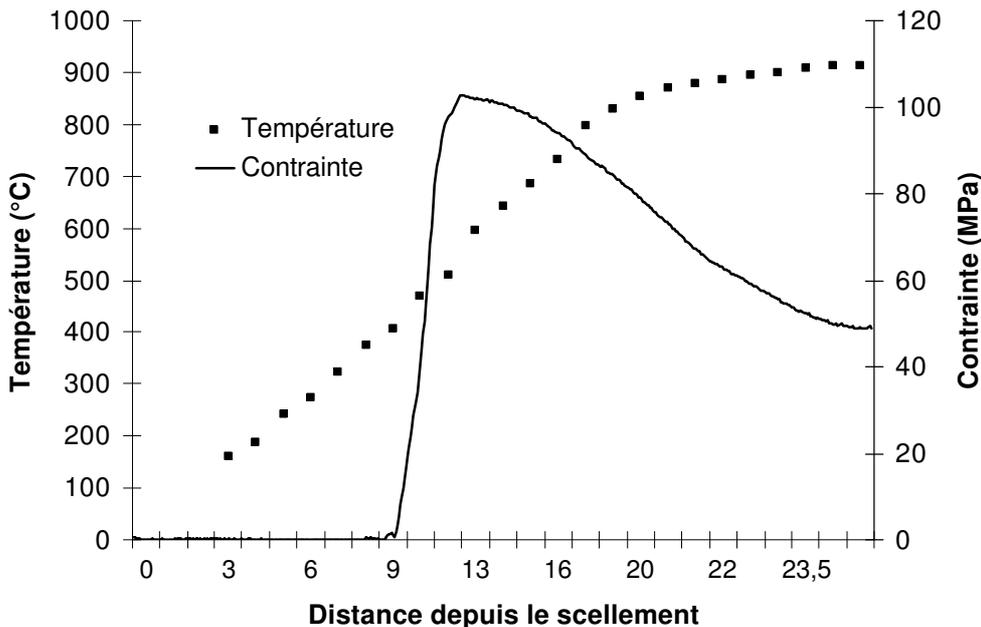


Figure 7 : Contrainte principale maximale le long de la face interne du tube et température mesurée dans le four.

L'abscisse du maximum de la contrainte principale maximale correspond à une température de 521°C, température proche de celle de la fin de reprise en oxygène lors des essais de dilatation sous 21% d'oxygène (voir Figure 1). L'abscisse du début du fort gradient de contrainte correspond à une température de l'ordre de 400°C, fin de la reprise lors des essais de dilatation sous 0,05% d'oxygène. Cela tend à confirmer que la reprise en oxygène, et plus précisément le gradient de reprise lié au gradient thermique, crée le gradient de contrainte. La suppression du gradient thermique au profit d'une température homogène devrait donc permettre d'assurer l'intégrité de la membrane. Le choix de la valeur de la température doit être guidé par la Figure 7 : une fois passé le fort gradient, la contrainte diminue. Ainsi, il semble judicieux d'opter pour une température de service générant en régime permanent une contrainte inférieure à la limite à rupture du matériau.

CONCLUSION

Une modélisation du comportement thermomécanique d'une membrane céramique conductrice ionique avec prise en compte de l'expansion chimique en lien avec la conduction ionique a été proposée. Ce modèle repose sur l'hypothèse de partition des déformations et sur le choix de la pression partielle d'oxygène comme variable d'état en plus de la température et de la déformation totale. Après identification des paramètres du modèle, la simulation d'un essai de perméation sur une membrane d'épaisseur 1mm a permis, d'une part, de conforter la validité du modèle proposé, d'autre part, de confirmer la cause de l'une des deux ruptures constatées lors de l'essai, à savoir le phénomène de dilatation chimique. Ces premiers résultats ont orienté la suite des travaux vers la limitation du gradient de température le long de la membrane.

A court terme, ce modèle permettra d'optimiser la géométrie du réacteur d'un point de vue résistance mécanique. Sur le moyen terme la simulation de différents scénarii fournira une aide à la définition des procédures de démarrage et d'exploitation du pilote.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Dr. G. Etchegoyen du CTTC de Limoges pour les discussions fructifiantes ainsi que pour la réalisation des essais de dilatométrie sous atmosphère contrôlée.

Bibliographie

- [1] Atkinson, A. and Ramos, T. M. G. M., *Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes*, Solid State Ionics, 129 (2000) 259-269.
- [2] S. Miyoshi et al, *Lattice expansion upon reduction of perovskite-type LaMnO₃ with oxygen-deficit nonstoichiometry*, Solid State Ionics, 161 (2003) 209-217
- [3] G. Etchegoyen, *Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2005.
- [4] P.V. Hendriksen, P. H. Larsen, M. Mogensen, F. W. Poulsen, K. Wiik, *Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes*, Catalysis Today 56 (2000) 283-295
- [5] J. Lemaitre, J.-L. Chaboche, *Mécanique des Matériaux Solides*, Dunod, 1985
- [6] P.V. Hendriksen, J.D. Carter and M. Mogensen, *Dimensional instability of doped lanthanum chromites in a oxygen pressure gradient*, Proceedings-Electrochemical Society, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IV), Vol. 15-99, pp. 34-43, 1999.
- [7] S. B. Adler, *Chemical expansivity of electrochemical ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) [9] 2117-19
- [8] V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, J.R. Jurado, F.M. Figueiredo, E.N. Naumovich, and J.R. Frade, *Transport Properties and Thermal Expansion of Sr_{0.97}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-d} (x=0.2-0.8)*, Journal of Solid State Chemistry 156 (2001) 437-444
- [9] A. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert, *Defect structure and isothermal expansion of A-site and B-site substituted lanthanum chromites*, Solid State Ionics 147 (2002) 1-11