

50 376  
1 964  
66



50.376  
1964  
66

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

DE SCIENCES PHYSIQUES

SUR L'EFFICACITE DES PROCEDES DE DESOXYGENATION DES GAZ

NON COMBUSTIBLES

Par Pierre DHERBOMEZ

Jury : Président M. GLACET  
Examineurs MM. HEUBEL  
MARION

Le 16 Mai 1964

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur MARION . Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé , les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer .

Je remercie M. DUQUESNOY , Maître assistant , qui m'a initié au travail de laboratoire .

Je suis reconnaissant à Monsieur GLACET d'avoir bien voulu assurer la présidence du Jury et à Monsieur HEUBEL d'avoir accepté d'en faire partie .

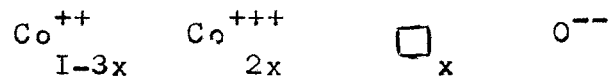
## I) BUT DU DIPLOME

Les gaz non combustibles ( $N_2$  et gaz rares) sont souvent utilisés comme atmosphère neutre du point de vue oxydo-réduction . Ces gaz ne sont pas purs et contiennent en général une petite quantité d'oxygène qui doit être éliminée .Une méthode permettant le dosage continu des traces d'oxygène et des traces d'hydrogène dans les gaz non combustibles ayant été mise au point au laboratoire , nous avons repris l'étude des procédés de désoxygénation les plus courants et déterminé leur efficacité .

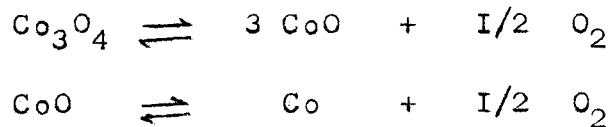
## II) PRINCIPE DU DOSAGE

---

L'oxyde cobalteux  $\text{CoO}$  est un composé non stoechiométrique par défaut de cobalt. C'est un semi conducteur du type p et sa formule s'écrit en désignant par  $\square$  une lacune de métal :



A température déterminée le domaine d'équilibre de l'oxyde cobalteux dans l'échelle des pressions partielles d'oxygène est limité par les deux pressions d'oxygène limites définies par les deux équilibres :



La conductivité électrique d'un composé non stoechiométrique, à température constante est fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre. DUQUESNOY a étudié les variations isothermes de la résistance électrique de l'oxyde cobalteux en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre. A  $1000^\circ\text{C}$  l'oxyde cobalteux, stable entre les pressions d'oxygène limites ( $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  côté  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $p_{\text{O}_2} = 1,4 \text{ atm}$  côté  $\text{Co}$ ) possède une résistance électrique qui varie suivant la loi (I)

$$(I) \quad \log \frac{R_{\text{CoO}}}{R_{\text{CoO}_0}} = - 0,266 \log p_{\text{O}_2} - 0,0042 (\log p_{\text{O}_2})^2$$

La mesure de la résistance électrique d'un fil d'oxyde cobalteux , porté à 1000°C , permet de connaître la pression partielle de l'oxygène gazeux contenu dans un gaz non combustible , en équilibre avec l'oxyde par application de la relation (I) .  $R_{CoO}$  constante est déterminée par une mesure dans une atmosphère connue .

### I°) MODE OPERATOIRE

Dans un four à régulation type Chevenard Joumier , porté à 1000°C , on place un fil de Co pur de 0,25 mm de diamètre et d'environ 30 mm de longueur dont les extrémités sont torsadées sur des fils de platine isolés dans des gaines de silice (fig I)

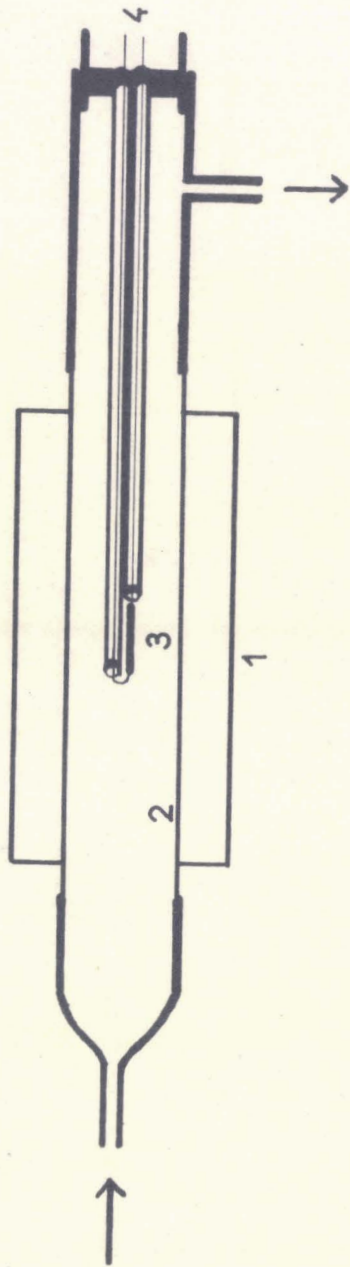
L'oxydation du fil de Co en fil de CoO est effectuée par passage d'air atmosphérique pendant environ 8 heures .

La mesure de la résistance du fil d'oxyde de cobalt dans l'air (  $p_{O_2} = 0,21$  atm.) permet de calculer la constante  $R_{CoO}$  de la relation :

$$\log \frac{R_{CoO}}{R_{CoO_0}} = - 0,266 \log p_{O_2} - 0,0042 (\log p_{O_2})^2$$

On trace ensuite dans le diagramme ( $\log p_{O_2} - \log R_{CoO}$ ) la courbe de variation isotherme de la résistance électrique du fil de CoO , en fonction de la pression partielle d'oxygène .

On fait passer ensuite dans le four laboratoire le gaz non combustible contenant l'oxygène à doser . De la mesure de la résistance électrique de l'oxyde cobalteux , en équilibre avec l'atmosphère gazeuse étudiée , nous déduisons la  $p_{O_2}$  à l'aide de la courbe tracée précédemment . La mesure de la résistance électrique de CoO est effectuée avec un contrôleur universel , puis comparée avec des résistances étalon . La précision de la mesure est suffisante , car une faible variation de la pression partielle d' $O_2$  entraîne une grande variation de la résistance électrique du fil de CoO .



①

Ainsi pour un fil de Co de départ de 0,25 mm de diamètre et 30 mm de longueur :

TABLEAU I

$p_{O_2}$ en atm. en p.p.m.	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$
				1000	100	10	1	0,1
Domaine de stabilité de l'oxyde	$Co_3O_4$		$CoO$					
R en ohms	220	400	710	1260	2300	3900	6600	10300

$p_{O_2}$ en atm. mélange $\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$	$10^{-13}$	$10^{-14}$
	$10^{-3,25}$	$10^{-2,75}$	$10^{-2,25}$	$10^{-1,75}$	$10^{-1,25}$	$10^{-0,75}$	$10^{-0,25}$
Domaine de stabilité de l'oxyde	$CoO$					$Co$	
R en ohms	16600	27000	41700	63200	86000	4	

2°) INFLUENCE DE LA POROSITE DU TUBE

Dans le cas des mesures de faibles pressions d'oxygène , nous avons constaté , lors d'expériences effectuées avec pour le tube laboratoire des tubes en matière réfractaire (type tube dosage de carbone) que , par suite de la porosité de ces tubes à haute température , la résistance du fil de cobalt variait en fonction de deux paramètres :

- le débit du gaz à doser
- la nature du gaz qui entoure le tube poreux .

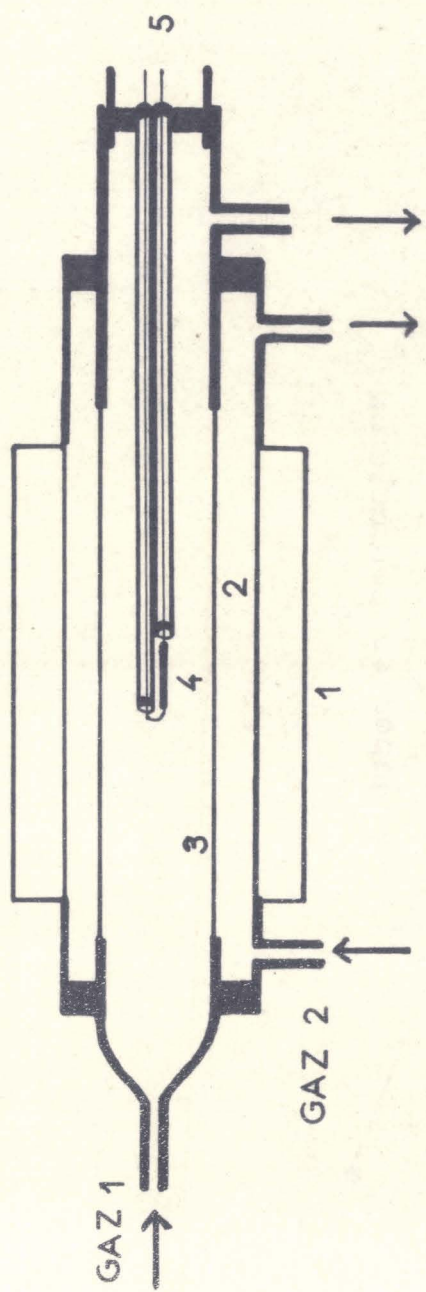
Nous avons mis en évidence ces phénomènes à l'aide de l'appareil représenté par la figure 2 .

Dans cet appareil , une seconde enveloppe entoure le tube laboratoire et permet d'en faire varier la nature de l'atmosphère extérieure . Des dosages d'une même bouteille d'azote de qualité "R" notée N<sub>2</sub>R effectués avec successivement : O<sub>2</sub> , N<sub>2</sub>R , H<sub>2</sub> comme atmosphères extérieures ont donné les résultats résumés par les courbes de la figure 3 et par le tableau suivant :

TABLEAU II

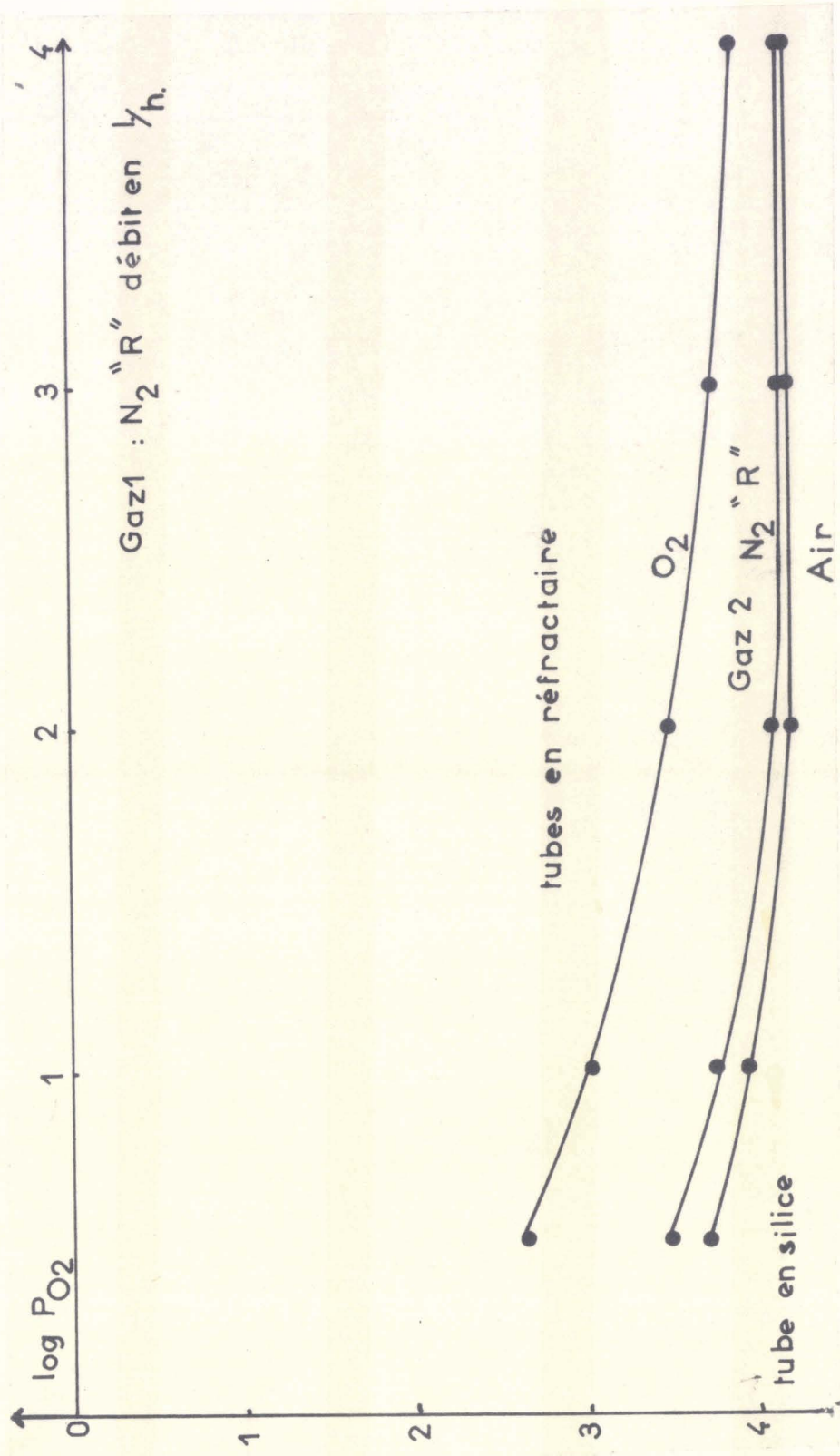
Tube laboratoire	Atm. extérieure Gaz 2	p <sub>O<sub>2</sub></sub> d'une bouteille d'azote de qualité R Gaz I
Tube en matière réfractaire (type dosage de carbone)	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> R H <sub>2</sub>	p <sub>O<sub>2</sub></sub> > 6,3.10 <sup>-5</sup> diffusion de O <sub>2</sub> p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 6,3.10 <sup>-5</sup> p <sub>O<sub>2</sub></sub> < 10 <sup>-12</sup> atm. diffusion de H <sub>2</sub> .Réduction de CO en Co
Tube épais de silice (épaisseur 5 mm)	Résultats indépendants de l'atmosphère extérieure	p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 6,3.10 <sup>-5</sup> pour les débits de 2 à 5 litres/heure





②

EU  
1976



Dans le tableau suivant nous avons comparé les variations de résistance du fil d'oxyde de cobalt d'abord en fonction de la porosité du tube réfractaire puis en fonction de l'abaissement de température provenant du débit gazeux , et montré que ce dernier facteur n'intervenait pas .

TABLEAU III

t du fil 1000°C	$p_{O_2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
	R en ohms	1260	2300	3900
t du four		980°	1000°	1020°
$p_{O_2}=10^{-4}$ At.	R en ohms	2150	2300	2450

3°) REMARQUES

1) Le fil de CoO est résistant , sa durée de vie peut atteindre plusieurs mois à condition de le maintenir constamment à 1000°C (tout refroidissement complet du four entraîne la rupture du fil d'oxyde) . Bien que l'état de frittage qui est une des variables de la valeur numérique de la résistance du fil de CoO évolue peu au cours du temps , il faut s'assurer de la constance de la résistance du fil dans l'air .

2) La diffusion de l'oxyde de cobalt dans le platine assure la bonne qualité des contacts par torsion .

3) Cette méthode analytique de détermination des pressions partielles est continue , reproductible , rapide . L'équilibre entre

l'oxyde de cobalt non stoechiométrique et l'atmosphère gazeuse s'établit presque instantanément à 1000°C .

4) Si les pressions d'oxygène mesurées entre 1 et  $10^{-6}$  atmosphère correspondent à des quantités réelles d'oxygène (de  $10^{-6}$  à 1 ppm) celles comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-12}$  atmosphère correspondent en réalité à la présence de mélange de gaz oxydoréducteur ( $H_2-H_2O$  par exemple) .La teneur en gaz réducteur est d'autant plus forte que la pression d'oxygène mesurée est plus basse , à 1000°C

$$\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \frac{10^{-7,25}}{p_{O_2}^{1/2}}$$

#### 4°) DISPOSITIF DEFINITIVEMENT EMPLOYE

---

Nous avons étudié l'efficacité des procédés de désoxygénation des gaz non combustibles en utilisant le matériel habituel des laboratoires .Les résultats précédents nous ont conduits à employer pour des températures supérieures à 600° C des appareils en silice épaisse et pour des températures inférieures des appareils en pyrex .Les pressions partielles sont alors indépendantes de l'atmosphère extérieure .Nous avons réuni les différents appareils par des rodages et des tuyaux de caoutchouc à vide à l'exclusion de tout appareil métallique à joints soudés .

### III) DIFFERENTS PROCEDES DE DESOXYGENATION

---

Les dispositifs expérimentaux définitivement adoptés , nous avons repris les différents procédés de désoxygénation des gaz non combustibles les plus couramment utilisés :

- métaux non déposés sur un support de catalyseur (Cu ,Fe ,Co +CoO, Mg , Na)
- métaux réduits dispersés sur support (Cu , Fe)
- Composés réducteurs liquides (sels chromeux ,pyrogallate de Na)

#### I°) METAUX NON ACTIVES

---

##### a) Cuivre

Le cuivre utilisé comme réducteur est obtenu par réduction de l'oxyde de cuivre en vermicelle par l'hydrogène .La colonne de purification a une longueur de 30 cm et contient environ 70 grammes de cuivre .Le gaz non combustible est indifféremment soit de l'azote normal ( $p_{O_2}$  de l'ordre de  $10^{-3}$ ) soit de l'azote de qualité "R" ( $p_{O_2}$  de l'ordre de  $10^{-4}$ ) soit de l'argon ( $p_{O_2}$  de l'ordre de  $10^{-3,5}$  atm)

La mesure de la pression partielle d'oxygène est effectuée après 2 heures de balayage par le gaz non combustible avec un débit de 2 à 4 litres /heure .Pendant la première heure de balayage nous mesurons une pression d'oxygène inférieure à  $10^{-6}$  atm. qui indique la présence d'un gaz réducteur .Ce gaz réducteur est de l'hydrogène retenu par chimisorption par le Cu réduit . Au bout de 2 heures , la pression d'oxygène se maintient à une valeur constante qui correspond à la pression partielle d'oxygène contenu dans le gaz non combustible non purifié .

Les résultats sont pratiquement indépendants de la longueur des colonnes de cuivre et de la teneur en eau du gaz non combustible utilisé . En maintenant un débit constant (3 litres/heure) et une colonne de cuivre de 30 cm nous avons fait varier successivement 2 paramètres :

- la température de réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène
- la température du four à cuivre au moment de la purification .

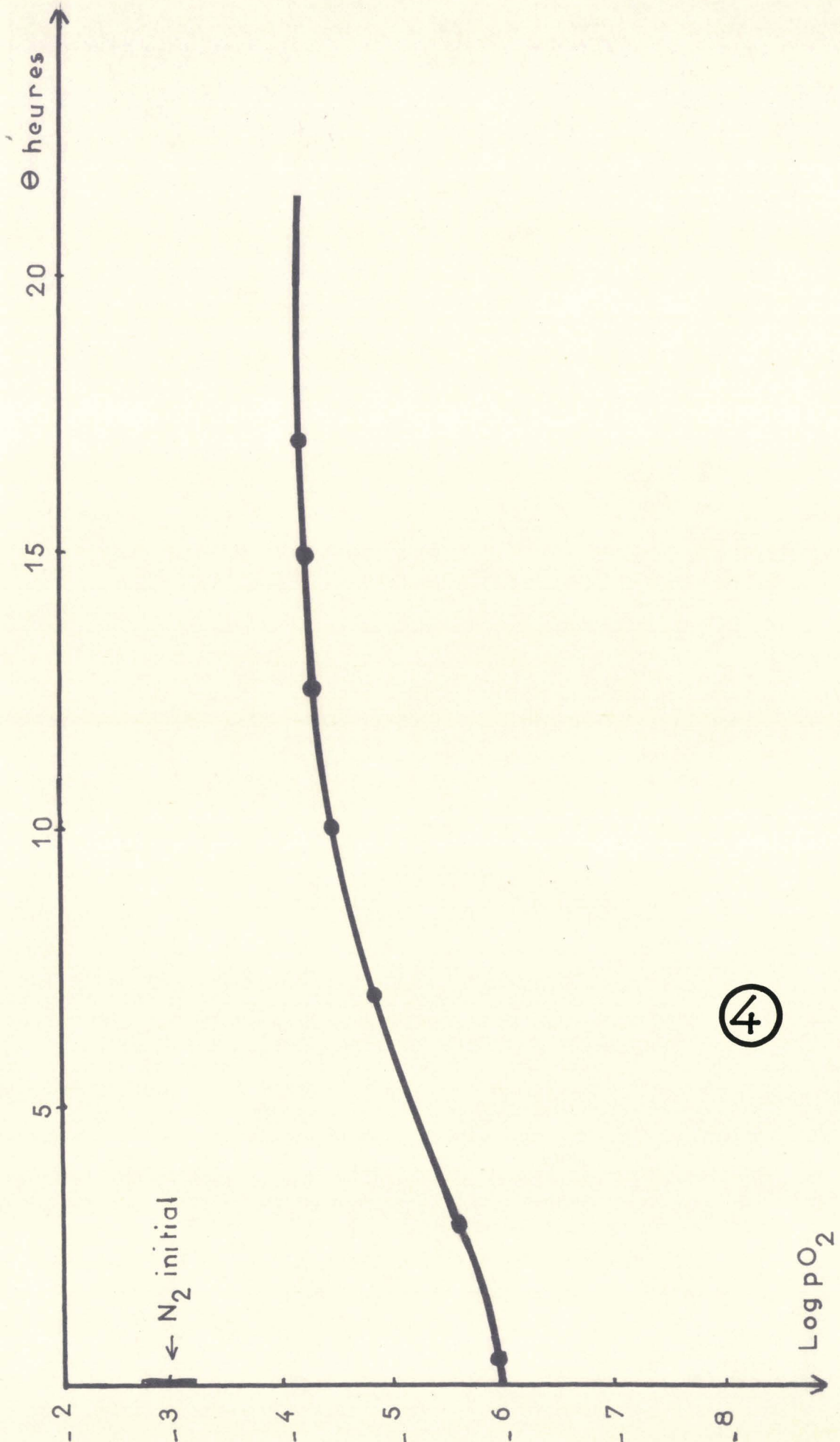
Nous avons constaté que la pureté du gaz ne dépendait pas de ces deux paramètres (Tableau IV) . Les pressions d'oxygène sont comprises entre  $10^{-4,7}$  atm. et  $10^{-5}$  atm. soit de 20 à 10 ppm d'oxygène

TABLEAU IV

	t four à Cu	400	600	800
Cu réduit à 400°	$p_{O_2}$ en atm.	$10^{-4,7}$	$10^{-4,8}$	$10^{-4,8}$
Cu réduit à 600°	$p_{O_2}$ en atm.	$10^{-4,75}$	$10^{-4,75}$	$10^{-4,75}$
Cu réduit à 800°	$p_{O_2}$ en atm.	$10^{-4,7}$	$10^{-5}$	$10^{-5,1}$

b) Cobalt + oxyde de cobalt

Un mélange de cobalt métal et d'oxyde cobalteux (2) est préparé par décomposition thermique sous vide d'oxalate de cobalt à 400° . Le mélange obtenu est très pyrophorique . Nous avons suivi la purification d'azote , soigneusement séché sur  $P_2O_5$  , en fonction du temps . La figure 4 montre que si au départ la purification est bonne ( $p_{O_2} = 10^{-6}$  atm. , soit 1 ppm d'oxygène) elle perd rapidement la plus grande partie de son efficacité et la pression d'oxygène se stabilise à la valeur de  $10^{-4,4}$  atmosphère .



④

c) Fer

Les expériences de purification d'azote séché sur  $P_2O_5$ , par du fer réduit, obtenu par réduction par l'hydrogène à  $540^\circ$  d'oxyde de fer hydraté, conduisent à des résultats semblables à ceux du cuivre, après départ plus lent de l'hydrogène retenu par le fer réduit ( $p_{O_2}$  inférieur à  $10^{-6}$  atm.) .Il est nécessaire de sécher très soigneusement le gaz non combustible utilisé, toute trace d'eau se transforme par action sur le fer en hydrogène et les pressions d'oxygène mesurées sont alors inférieures à  $10^{-12}$  atmosphère .

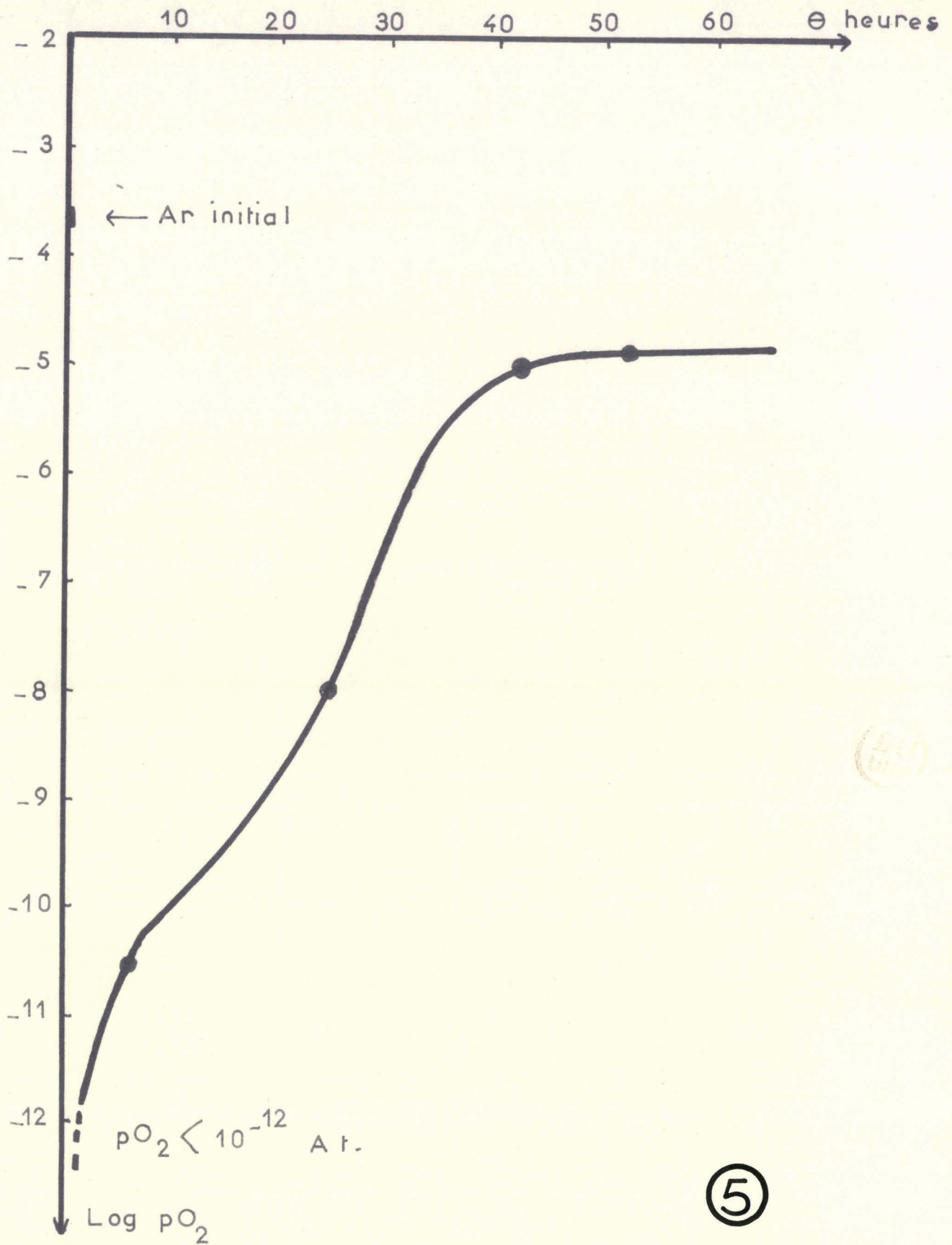
d) Magnésium

Les expériences de purification sont réalisées en employant du magnésium très pur, en copeaux exempt apparemment de toute trace d'oxyde .L'argon séché sur  $P_2O_5$  contient au départ 250 ppm d'oxygène et circule à un débit de 3 litres/heure .

Le four à magnésium est porté à 3 températures :  $400^\circ$ ,  $500^\circ$  et  $550^\circ$  C .Pour chacune de ces températures, nous avons suivi en fonction du temps la variation de la pression d'oxygène de l'argon purifié .On constate d'abord une pression d'oxygène inférieure à  $10^{-12}$  atmosphère (le fil d'oxyde est réduit à l'état métal), la pression d'oxygène augmente lentement pour se stabiliser vers  $10^{-5}$  atm. (figure 5) .

La présence d'hydrogène est due à la déshydratation progressive de  $Mg(OH)_2$  qui recouvre superficiellement les copeaux de Mg, bien que cet hydroxyde ne puisse être mis en évidence par simple examen à l'oeil nu .Dès  $350^\circ$  C la réaction :  $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons MgO + H_2O$  s'effectue et l'eau formée réagit sur le magnésium pour donner l'hydrogène qui reste présent dans l'argon même après plusieurs heures de balayage .Nous avons constaté que l'hydrogène est le principal agent de désoxygénation par le magnésium .Les expériences de purification sur du magnésium débarassé de toute trace d'hydroxyde par passage prolongé d'argon à  $550^\circ$  C montre que l'efficacité de désoxygénation du magnésium compact est faible .





⑤

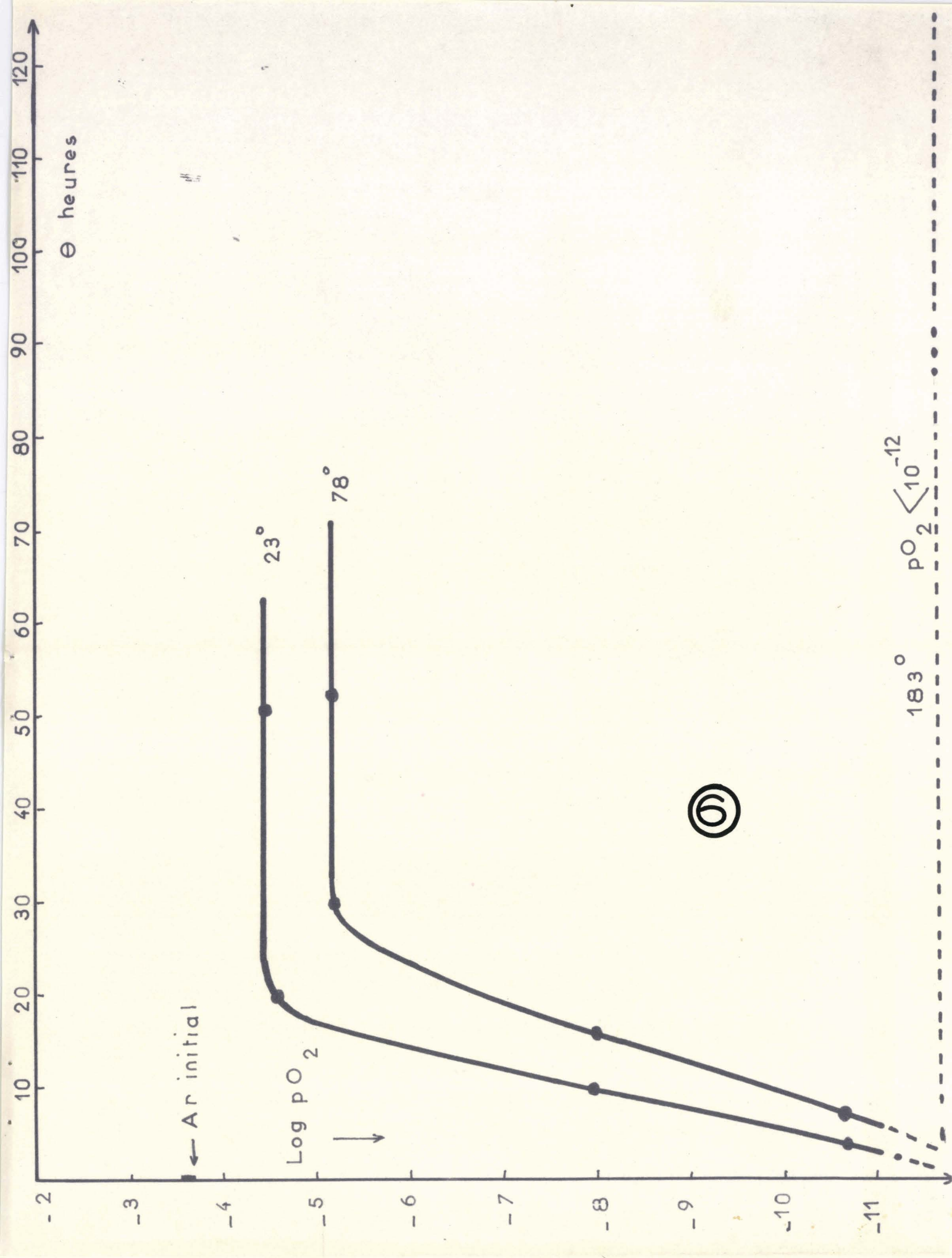
TABLEAU V

t four à Mg	400°C	500°C	550°C
$p_{O_2}$ en atm.	$10^{-3,9}$	$10^{-4,1}$	$10^{-5}$
$p_{O_2}$ initial	$10^{-3,6}$ atm. , débit 3 litres/heure		

La faible efficacité de purification du magnésium compact , recouvert d'une pellicule d'oxyde anhydre est d'autre part mise en évidence par des expériences à débit d'argon croissant . Dès que ce débit d'argon est supérieur à 10 litres/heure la purification est à peu près nulle même à 550° C.

e) Sodium

La désoxygénation d'argon sec par des petits morceaux de Na est étudiée à 2 températures différentes: 23° C et 78° C . Les variations isothermes de la pression d'oxygène , en fonction du temps d'utilisation , représentées par la figure 6 sont semblables à celles observées pour le Mg. En début d'expérience l'argon purifié contient des traces de gaz réducteur ( $p_{O_2}$  inférieur à  $10^{-12}$  atm.) puis la pression partielle d'oxygène augmente pour se stabiliser vers  $10^{-5}$  atm. . Il est à noter que la limite de pression d'oxygène mesurée à 78° est inférieure à celle observée à 23° C ( à 23°C  $p_{O_2} = 30$  ppm , à 78° C  $p_{O_2} = 8$  ppm ) . Cette meilleure efficacité de purification par le sodium en fonction de la température doit être attribuée à l'augmentation de la tension de vapeur de Na . Cette influence de la tension de vapeur du sodium appréciable à 73° , est mise en évidence par des expériences effectuées sur du sodium porté à 183° C . En opérant à cette température l'argon contient des vapeurs de Na et devient très réducteur (le fil d'oxyde de cobalt est constamment réduit à l'état métallique quelle que soit la durée du balayage) .



## 2°) METAUX DEPOSES SUR SUPPORT

---

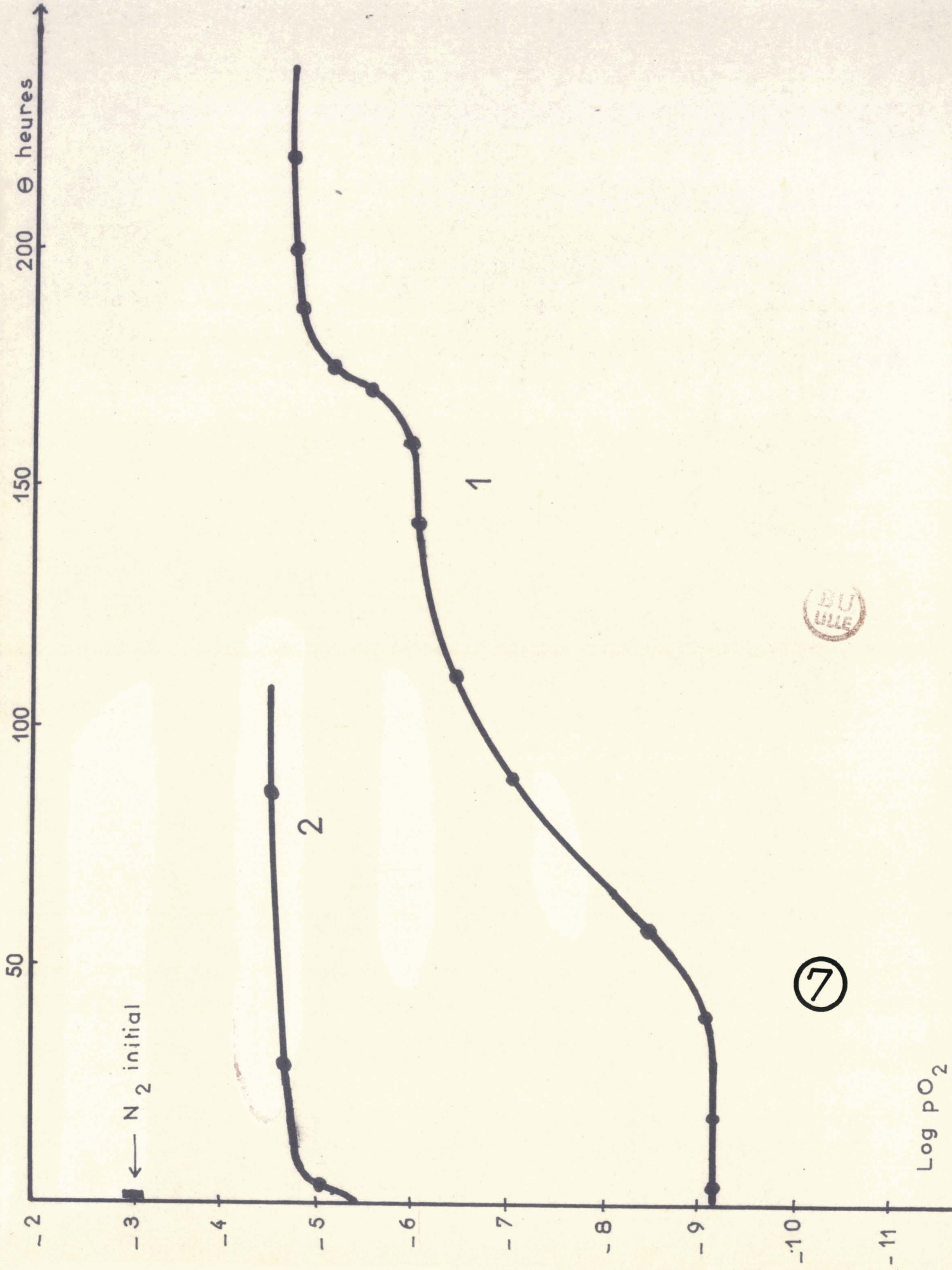
Nous avons pensé améliorer l'activité des métaux en augmentant leur état de division par dépôt sur un support .

### a) Cuivre actif

Du cuivre " actif " sur support est préparé par dissolution de 120 grammes de carbonate de cuivre dans l'ammoniaque concentrée , puis la solution est mélangée à de la terre d'infusoire purifiée (420 grammes) .Après dessiccation incomplète au bain marie , le Cu sur support est séché à l'étuve puis réduit par l'hydrogène à une température comprise entre 200°C et 320°C . L'efficacité de la désoxygénation de l'azote sur une colonne de cuivre actif , porté à 320°C, pour un débit de 2 litres/heure est représentée en fonction du temps par la figure 7 courbe (I) . La pression d'oxygène , d'abord très faible ,  $p_{O_2}$  de l'ordre de  $10^{-9}$  atmosphère , atteint au bout d'une centaine d'heures la valeur de  $10^{-6}$  atmosphère et se stabilise à  $10^{-4,7}$  atmosphère (soit 20 ppm de  $O_2$ ) après 200 heures .

Après avoir vérifié que seule une faible partie du cuivre supporté était oxydée , nous avons oxydé totalement le cuivre , puis réduit de nouveau la colonne par de l'hydrogène à la même température (320° C) pour régénérer le cuivre .Les résultats obtenus représentés par la courbe (2) montre que la limite de  $10^{-4,7}$  est obtenue beaucoup plus rapidement .

Nous expliquons l'allure de la courbe ( I ) par une désorption lente de l'hydrogène retenu par le cuivre .Les quantités d'hydrogène ainsi libérées diminuent lentement avec le temps de balayage : la pression d'oxygène de l'ordre de  $10^{-9}$  atmosphère dans les premières heures passe par une sorte de palier à  $10^{-6}$  atmosphère entre la 100ème et la 150ème heure . Quand la totalité de l'hydrogène retenu est éliminée , la pression partielle d'oxygène est identique à celle trouvée pour le cuivre compact non déposé sur un support ( $10^{-4,7}$  atm soit 20 ppm de  $O_2$ )



La courbe (2) peut s'expliquer par une perte des propriétés catalytiques du support pendant l'oxydation . Après réduction par l'hydrogène , le cuivre est moins finement divisé que lors de la première préparation . Il doit retenir une quantité moindre d'hydrogène chimisorbé . Après régénération de la colonne , le cuivre supporté possède au point de vue désoxygénation des propriétés semblables à celles du cuivre compact réduit .

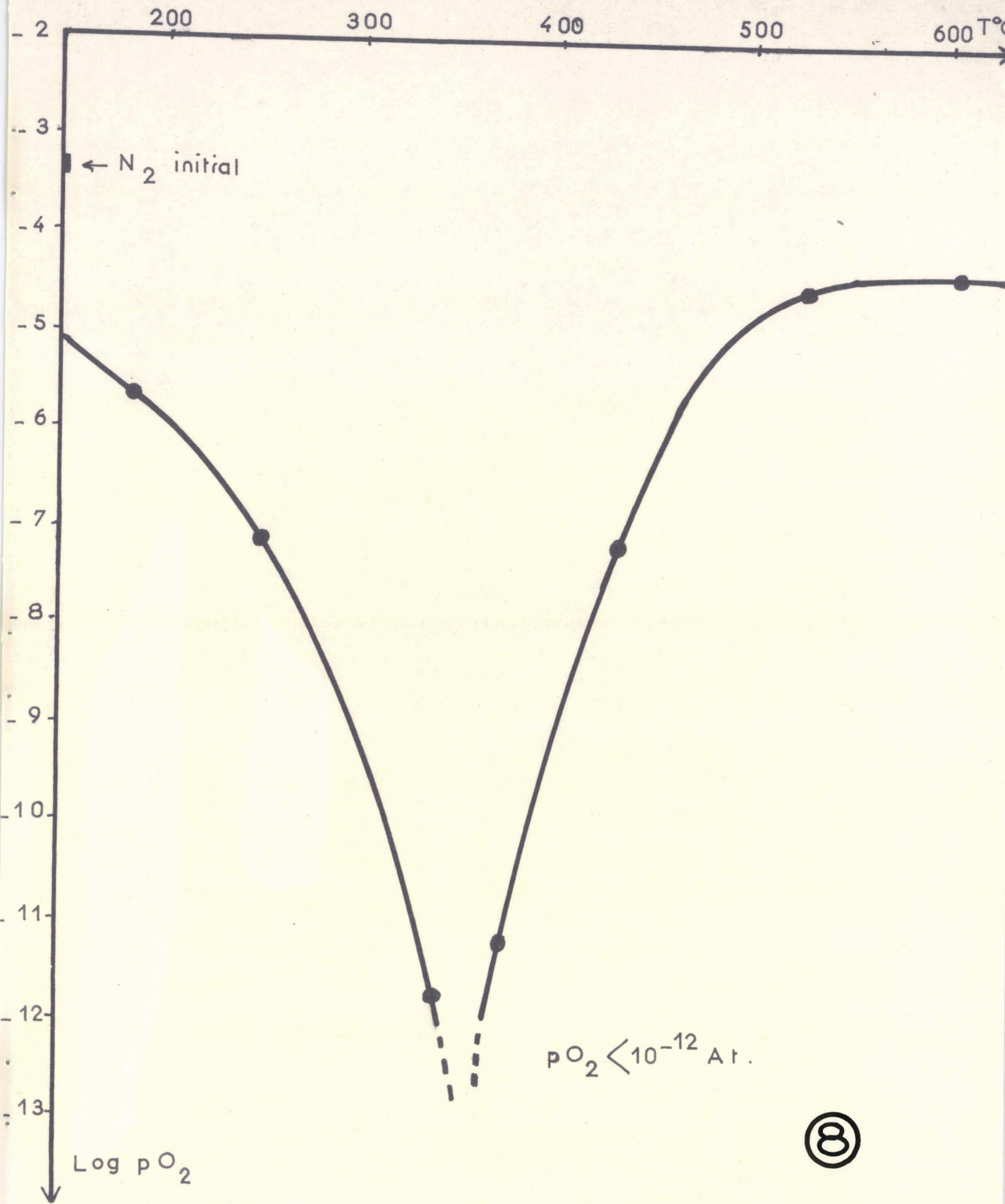
Pour mettre en évidence cette désorption lente de l'hydrogène, nous avons étudié la variation de la pression d'oxygène de l'azote purifié en fonction de la température du four à cuivre . Les expériences sont effectuées sur une même colonne de cuivre actif réduit à 300° C , en portant le four de purification à des températures croissantes de 200°C à 600° C . La pression d'oxygène mesurée à température constante ne varie pratiquement pas pendant plusieurs heures.

Sur la figure 8 nous constatons que la désorption de l'hydrogène est maximum entre 350° et 400° ( $p_{O_2}$  inférieure à  $10^{-12}$ ) . Entre 200°C et 250°C le départ de l'hydrogène est très lent , les pressions d'oxygène sont comprises entre 1 ppm et 0,1 ppm . Une colonne de  $Cu$  actif à 200°C se comporte donc comme un générateur de traces d'hydrogène qui compensent presque exactement les traces d'oxygène à éliminer . Au dessus de 500° C , l'hydrogène est totalement éliminé , nous retrouvons les résultats obtenus avec le cuivre compact .

#### b) Fer

Le fer réduit dispersé sur un support donne des résultats semblables à ceux observés pour le cuivre actif . Les quantités d'hydrogène retenues sont plus importantes et le fil d'oxyde de cobalt est le plus souvent réduit à l'état métallique ( $p_{O_2}$  inférieure à  $10^{-12}$ ) .





### 3°) COMPOSES REDUCTEURS LIQUIDES

---

Les composés réducteurs liquides couramment utilisés sont le sel chromeux (obtenu par réduction du sel chromique sur l'amalgame Hg , Zn  $\bar{3}$ ) et le pyrogallate de sodium .

Pour de l'argon à 250 ppm d'oxygène le sel chromeux possède une efficacité du même ordre que celle des métaux compacts soit  $p_{O_2} = 10$  ppm . Le pyrogallate est moins actif  $p_{O_2} = 100$  ppm .



#### IV CONCLUSIONS

---

Les résultats précédents mettent en évidence 3 points principaux :

- la purification est indépendante du procédé utilisé
- l'action des métaux réduits à basse température , et dispersés sur un support s'accompagne d'un lent départ d'hydrogène chimisorbé .
- la présence d'hydrogène peut être également observée lors de la désoxygénation par un métal électropositif non réduit (Mg)

Les pressions d'oxygène sont de l'ordre de  $10^{-4,7}$  atm. à  $10^{-5}$  atm. soit 20 à 10 ppm , ces résultats sont obtenus avec les métaux compacts, le cuivre "actif" sur support après le départ de l'hydrogène retenu et les sels chromeux . Cette limite constante à 10 ppm est très éloignée des pressions d'oxygène de purification théorique calculées par la thermodynamique . Nous avons considéré le cas du cuivre dans l'équilibre :  $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Cu} + 1/2 \text{O}_2$  (4)

TABLEAU VI

t four à Cu	400°C	600°C	800°C
$p_{\text{O}_2}$ obtenue	$10^{-4,7}$	$10^{-4,18}$	$10^{-5}$
$p_{\text{O}_2}$ théorique	$10^{-18}$	$10^{-12,2}$	$10^{-8,8}$

Nous avons pensé que cette limite de purification pouvait être due à une défaut d'étanchéité de nos appareils . Pour essayer de mettre en évidence une porosité possible de notre installation ,

nous avons étudié l'efficacité de la désoxygénation de l'argon ( $p_{O_2} = 10^{-3,65}$ ) par une longue colonne de cuivre réduit (à partir de  $CuO$  en vermicelle) en fonction du débit du gaz . Pour une colonne de Cu à 550°C nous avons obtenu les résultats :

TABLEAU VII

Débits en litre/heure	2	9	20	50
$p_{O_2}$ en atm.	$10^{-4,70}$	$10^{-4,90}$	$10^{-5}$	$10^{-5,1}$

L'explication de la limite de  $10^{-5}$  atm. par une porosité quelconque n'est donc pas valable . Nous devons admettre que les derniers 10 ppm contenus dans un gaz non combustible ne peuvent être fixés par un réducteur solide ou liquide qu'après un temps de contact très important entre la phase gazeuse et la phase réductrice condensée . Cette durée de contact ne peut pas être pratiquement réalisée avec des débits de 2 à 5 litres/heure .

L'action des métaux, réduits à basse température à partir d'oxygène déposés sur un support de catalyseur , s'accompagne d'un lent dégagement d'hydrogène . Ce dégagement d'hydrogène dû à une désorption progressive du métal réduit finement divisé est d'autant plus faible que la température du métal est plus basse .

Après départ de l'hydrogène , la pression d'oxygène dans le gaz purifié est de nouveau de l'ordre de  $10^{-5}$  atm. valeur identique aux résultats obtenus avec les métaux réduits non déposés sur support. La désoxygénation par du cuivre actif déposé sur un support s'effectue suivant les 2 réactions différentes :

- action propre du métal , par réaction de la phase gazeuse sur le métal qui élimine les traces d'oxygène supérieures à 10 ppm

- réaction homogène en milieu gazeux entre les 10 ppm d'oxygène restant et les traces d'hydrogène fournies par la désorption lente du métal divisé (la colonne de cuivre se comporte comme un générateur de traces d'hydrogène) .

Si la température de la colonne de cuivre actif est assez basse (200°C environ) la compensation des 10 ppm d'oxygène par les traces d'hydrogène est presque totale ( $p_{O_2}$  de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  atm.) .Le dégagement de traces d'hydrogène reste à peu près constant pendant plusieurs centaines d'heures . Si la température de la colonne de cuivre est trop élevée (au dessus de 250°C le gaz désoxygéné contient un excès d'hydrogène et devient réducteur traces d'un mélange  $H_2 - H_2O$ )

Un dégagement d'hydrogène est également observé dans la désoxygénation d'argon sec par des métaux électropositifs (Mg par exemple) .L'hydrogène provient de la réaction du métal sur l'oxyde hydraté qui recouvre toujours plus ou moins la surface de ces métaux .Après départ de l'hydrogène dont l'élimination est longue (plusieurs dizaines d'heures suivant la température) l'action propre du métal compact est assez faible ( $p_{O_2}$  supérieure à  $10^{-5}$  atm ) .



FIGURE 6 - Variations en fonction du temps à différentes températures (23°C , 78°C , 183°C) de la pression partielle d'oxygène contenu dans de l'argon sec passant sur du sodium .

FIGURE 7 - Etude de l'efficacité d'une colonne de cuivre actif à 320° (variations de  $p_{O_2}$  en fonction du temps)

courbe 1 : première utilisation de la colonne

courbe 2 : après régénération de la colonne

FIGURE 8 - Mise en évidence de la désorption d'hydrogène chimisorbé du cuivre actif réduit en fonction de la température (variation de  $p_{O_2}$  en fonction de la température de désoxygénation).

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-:-:-:-

- (1) A. DUQUESNOY et F. MARION Bull. Soc. Chim. Fr. 1964 p. 77
- (2) Melle PAULMIER D.E.S. Paris 1962
- (3) Préparation et stockage des solutions standart de sulfate  
chromeux . STONE et BEESON Ind. Eng. Chem. 1938 ,8 p. 188-190
- (4) J.F. ELLIOTT Thermochemistry for Steelmaking p. 175