



**HAL**  
open science

# Mise au point d'un réacteur en lit fluidisé pour l'étude de certaines réactions hétérogènes

Marc-Etienne Lambert

► **To cite this version:**

Marc-Etienne Lambert. Mise au point d'un réacteur en lit fluidisé pour l'étude de certaines réactions hétérogènes. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1971. Français. NNT: . tel-00904026

**HAL Id: tel-00904026**

**<https://theses.hal.science/tel-00904026v1>**

Submitted on 13 Nov 2013

**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.

# THÈSE

*présentée*

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

*pour obtenir*

*le titre de DOCTEUR INGENIEUR*

*par*

Marc-Etienne LAMBERT

*Ingénieur I.N.S.A.*

*Assistant à l'Ecole Nationale*

*Supérieure des MINES*



Mise au point d'un réacteur en lit fluidisé  
pour l'étude de certaines réactions hétérogènes

Application à la décomposition thermique  
de l'hydrogénocarbonate de sodium



*Soutenue le 26 juin 1971, devant la Commission d'Examen*

M. C. EYRAUD

*Président*

MM. S. TEICHNER

R. BEN AIM

J. GILBERT

M. SOUSTELLE

} *Examineurs*



# THÈSE

*présentée*

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

*pour obtenir*

*le titre de DOCTEUR INGENIEUR*

*par*

Marc-Etienne LAMBERT

*Ingénieur I.N.S.A.*

*Assistant à l'Ecole Nationale*

*Supérieure des MINES*



Mise au point d'un réacteur en lit fluidisé  
pour l'étude de certaines réactions hétérogènes

Application à la décomposition thermique  
de l'hydrogénocarbonate de sodium



*Soutenue le 26 juin 1971, devant la Commission d'Examen*

M. C. EYRAUD	<i>Président</i>
MM. S. TEICHNER	} <i>Examineurs</i>
R. BEN AIM	
J. GILBERT	
M. SOUSTELLE	

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

-----

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINÉ, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
Institut Régional d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur J. CHANEL
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur L. FEUVRAIS
Institut Universitaire de Technologie II	M. J. GALLET
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A LA MEMOIRE DE MON MAITRE

---

*Monsieur Bernard LESPINASSE*

*Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées*

---

*Témoignage de profonde reconnaissance*

---

A MES PARENTS

---

## AVANT-PROPOS

-----

Le présent travail a été effectué dans le département de *CHIMIE* de l'Ecole Nationale Supérieure des MINES de Saint-Etienne, sous la direction de Monsieur le Professeur LESPINASSE.

Qu'il me soit permis de rendre ici un hommage particulier à la mémoire de mon Maître, non seulement pour les directives éclairées qu'il me prodigua au cours de ce travail, mais aussi pour l'extrême bienveillance qu'il ne cessa de manifester à mon égard. Que cette thèse soit le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

En tant qu'assistant, j'ai particulièrement apprécié la qualité des rapports que j'ai pu avoir avec Monsieur le Professeur GILBERT, directeur du département de *CHIMIE* de l'Ecole Nationale Supérieure des MINES de Saint-Etienne, auprès de qui j'ai toujours trouvé un appui bienveillant. Je le remercie très vivement d'avoir accepté de rapporter cette thèse.

Ma reconnaissance va également aux Maîtres de recherche SOUSTELLE et BEN AIM qui l'un au début, l'autre à la fin de ce travail m'ont fait profiter de leur expérience et de leurs conseils.

Je voudrais enfin remercier tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail : les chercheurs du laboratoire de cinétique hétérogène et de métallurgie, le service de *Chimie Analytique*, le personnel du centre de calcul, quelques élèves de 3ème année de l'Ecole au cours de travaux personnels, et les techniciens de l'atelier de *CHIMIE*.

Que Messieurs EYRAUD et TEICHNER, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.



SOMMAIRE

-----

INTRODUCTION

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II

PRINCIPE ET DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

- 1 - PRINCIPE
- 2 - APPAREILLAGE SERVANT A LA MISE EN FLUIDISATION DE LA CHARGE
- 3 - LE REACTEUR ET SON DISPOSITIF DE CHARGEMENT
- 4 - LES PIEGES
- 5 - L'ENCEINTE THERMOSTEE
- 6 - CONCLUSION

ANNEXE

REALISATION DE L'APPAREILLAGE D'ANALYSE AUTOMATIQUE DES GAZ EMANANTS

- A - 1. REALISATION DE L'APPAREILLAGE
  - A - 1. 1. Chromatographe MT 150
  - A - 1. 2. Adaptation du chromatographe
  - A - 1. 3. Accessoires supplémentaires
- A - 2. MISE AU POINT DU DOSAGE

CHAPITRE III

TRANSFORMATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX EN RESULTATS CINETIQUES

- 1 - REGIME OUVERT SUR LA PHASE FLUIDE
- 2 - REGIME FERME SUR LA PHASE FLUIDE
- 3 - DETERMINATION DE  $\lambda_a$

CHAPITRE IV

PRESENTATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 1 - LES COURBES N(t)
- 2 - LES COURBES  $\frac{d\lambda}{dt}$ , vs,  $\lambda$ 

INFLUENCE DE LA CHARGE ET DU DEBIT

  - 2 - 1. Influence de la charge
  - 2 - 2. Influence du débit de fluidisation
  - 2 - 3. Conclusions
- 3 - LES COURBES VITESSE REDUITE vs. DEGRE D'AVANCEMENT -

MODELE MATHEMATIQUE - INFLUENCE DU PHENOMENE DE  
GERMINATION

3 - 1. Germination naturelle dans des conditions normalisées

3 - 2. Influence de la granulométrie et écart à la linéarité des courbes  $\omega$ , vs,  $\lambda$

4 - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA LITTERATURE

CONCLUSION

NOMENCLATURE

-----

*L'indice a correspond à l'instant d'arrêt de la manipulation.*

$a_0$  : rayon initial d'un grain sphérique.

$A_{s(0)}$  : paramètre défini par la relation (10) : germination à vitesse constante à la surface des particules sphériques de rayon  $a_0$ , ce paramètre correspond au nombre fictif de germes qui apparaissent en moyenne sur chaque sphère dans l'intervalle de temps compris entre 0 et  $\frac{a_0}{k_i}$ .

$k'_{go}$  : constante spécifique de germination à vitesse constante.

$k_i$  : vitesse d'avancement de l'interface.

$k$  : constante de proportionnalité dans les conditions opératoires employées.

$m$  : masse initiale de  $\text{NaHCO}_3$  dans le réacteur ou charge.

$n_0$  : nombre de moles initiales de  $\text{NaHCO}_3$  dans le réacteur.

$N$  : nombre de coups comptés par l'intégrateur pour l'aire du pic  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  sur le chromatogramme.

$P$  : pression moyenne dans le réacteur.

$P_{\text{CO}_2}$   $P_{\text{H}_2\text{O}}$  : pression partielle de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ .

$Q$  : débit en moles par heure à l'entrée du réacteur en circuit ouvert sur la phase fluide.

$Q'$  : débit en moles par heure à la sortie du réacteur en circuit ouvert sur la phase fluide.

$r$  : vitesse de décomposition de  $\text{NaHCO}_3$  en heure<sup>-1</sup>.

$r_{\text{CO}_2} = r_{\text{H}_2\text{O}}$  : vitesse d'apparition de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\frac{\text{moles de CO}_2 \text{ ou H}_2\text{O}}{\text{temps} \times \text{moles de NaHCO}_3 \text{ initiales}}$

$t$  : temps en heure.

$\Delta t$  : durée de la période d'échantillonnage en heure.

$v$  : nombre de moles de gaz dans le circuit fermé au temps 0.

$v'$  : nombre de moles de gaz dans le circuit fermé au temps  $t$ .

$y$  : titre molaire en  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  en sortie de réacteur.

$\lambda$  : degré d'avancement de la réaction.

$\frac{d\lambda}{dt}$  : vitesse de décomposition de  $\text{NaHCO}_3$  en heure<sup>-1</sup>.

$\omega$  : vitesse réduite, définie comme le rapport de la vitesse de réaction à la vitesse maximale atteinte au cours du phénomène.

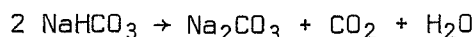
$\tau$  : temps réduit (quantité proportionnelle au temps, définie par la relation (13)).

## INTRODUCTION

L'utilisation des réacteurs en lit fluidisé pour l'étude cinétique des réactions hétérogènes présente de nombreux avantages sur les autres types de réacteurs car les coefficients de transfert de chaleur et de matière sont généralement plus élevés que dans tout autre contacteur. En effet, on arrive dans ce type de réacteur, à diminuer considérablement la période transitoire, à travailler dans des conditions pratiquement isothermes quelle que soit l'importance de la charge, et à réaliser la transformation simultanée de toutes les particules grâce au mélangeage quasi parfait des solides.

Cependant, le débit du gaz doit être compris entre des limites assez étroites, l'existence d'un gradient de concentration dans la phase fluide, les phénomènes d'attrition et d'agglomération, s'ils compliquent l'étude théorique, la rendent en même temps plus proche des conditions rencontrées dans l'industrie.

Nous présentons cette technique des réacteurs à lit fluidisé pour l'étude de la décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium suivant la réaction globale :



Dans le procédé industriel cette décomposition est réalisée dans un four tournant dans lequel la couche de particules se rapproche d'une couche fluidisée.

Les résultats présentés ne constituent que la première étape d'un travail beaucoup plus vaste.

Nous nous sommes particulièrement attachés à déterminer l'influence sur la cinétique de décomposition des paramètres agissant sur la texture du lit fluidisé.

Après la description de l'appareillage (chap. 2) principalement caractérisé par la rotation en circuit étanche du gaz de fluidisation et par analyse semi-continue des produits gazeux de la réaction au moyen d'un chromatographe automatique en phase gazeuse, nous exposons (chap. 3) une méthode originale de traitement des résultats bruts pour obtenir directement la vitesse ou le degré d'avancement selon le mode de fonctionnement du réacteur : circuit ouvert ou fermé sur la phase fluide.

On dispose alors des outils nécessaires pour analyser le rôle des différents paramètres (chap. 4) :

- charge introduite dans le réacteur
- débit de fluidisation
- granulométrie

Nous avons pu mettre en évidence de façon indirecte à travers les paramètres de texture : charge et débit, le rôle prépondérant des pressions partielles des produits de la réaction. Par ailleurs, la comparaison avec les équations théoriques issues de modèle, nous a permis de caractériser la réaction de décomposition dans nos conditions expérimentales.

Premier travail de recherche à orientation Génie Chimique entrepris dans le département de Chimie de l'École Nationale Supérieure des MINES DE SAINT-ETIENNE, un de ses buts essentiels a été de doter le laboratoire d'un appareillage susceptible de compléter, en se plaçant volontairement dans des conditions plus proches de la réalité industrielle, les études entreprises dans le laboratoire de cinétique sur de faibles quantités et au moyen des méthodes classiques de la cinétique hétérogène.

De ce fait, la mise au point de l'appareillage, dont les possibilités dépassent largement l'étude particulière entreprise, a constitué une partie essentielle de notre travail.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

Les modèles mathématiques utilisables pour l'interprétation des réactions hétérogènes, en particulier des décompositions thermiques, appartiennent à diverses classes :

- attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon
- germination dans la masse
- germination à la surface du solide
- germination en chaînes branchées

Les équations mathématiques obtenues sont valables quand la réaction est préservée de toute perturbation provenant d'effets annexes, notamment des limitations dues à une diffusion trop lente de matière, ainsi que des inégalités de température provoquées par des échanges thermiques insuffisants.

Parmi les modèles cités, apparaissent le plus souvent, pour rendre compte des résultats expérimentaux dans le cas de la décomposition de grains sphériques identiques :

- le modèle de l'attaque uniforme pour lequel, l'allure globale du phénomène est simple : la vitesse décroît de manière monotone du début à la fin de la réaction. Ce modèle conduit à l'équation :

$$1-(1-\lambda)^{1/3} = \frac{k_i}{a_0} t$$

- le modèle de la germination à la surface du solide dans le cas particulier d'une germination à vitesse constante. Le raisonnement qui conduit aux formules donnant l'avancement de la réaction est dû à *MEHL et JOHNSON* (1) et en général attribué à *MAMPÉL* (2) (3). Dans ce cas la vitesse ne varie pas de manière monotone, on observe au cours du phénomène un maximum de vitesse dû à la compétition des deux phénomènes : germination et croissance. Toutefois, dans les cas limites où, soit la germination, soit l'avancement de l'interface conditionne complètement le déroulement de la décomposition, ce maximum apparaît à l'instant initial. On aboutit alors dans ce cas aux équations :

$$\ln(1-\lambda) = -k'_{go} t \quad \text{pour la germination limitative, et}$$

$$1-(1-\lambda)^{1/3} = \frac{k_i}{a_0} t \quad \text{pour la croissance limitative.}$$

Ce sont effectivement ces équations qui ont été proposées dans les publications traitant de la cinétique de décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium.

L'étude de la cinétique de la décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium a fait l'objet de travaux relativement nombreux.

Il y a presque cent quarante ans, on s'intéressait déjà à cette décomposition. De ces travaux anciens nous retiendrons les plus fréquemment cités. *CAVEN ET SAND* (4) ont étudié la pression d'équilibre du système  $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  en lit fixe. *JUSZKIEWICZ et ANDIEJEWA* (5) ont fait une étude analogue, mais cette fois, pour une composition variable de la phase fluide.

Au cours des vingt dernières années, de nombreux auteurs ont donné des résultats concernant la thermodynamique et la cinétique de décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium, citons en particulier *DUVAL* (6), *BUDA et JONESCU* (7), *ESTERBROOK* (8) et *MITKEVICH* (9), *TSUCHIYA* (10) par des études en thermobalance à la pression atmosphérique, semble le premier à proposer une interprétation de ces résultats : la cinétique est simple et les résultats expérimentaux peuvent se mettre sous la forme :

$$\ln(1-\lambda) = -k'_{go} t \quad (1) \quad \text{au début de la réaction}$$

$$1-(1-\lambda)^{1/3} = \frac{k_i}{a_0} t \quad (2) \quad \text{à la fin.}$$

Enfin, il ajoute que la cinétique est perturbée par la vapeur d'eau adsorbée.

Un peu plus tard *PAVLYUCHENKO et VAINSHTEIN* (11) de nouveau par des études manométriques dans l'intervalle 120-150°C obtiennent des courbes présentant un maximum de vitesse et proposent l'équation (2) après ce maximum. Ils trouvent une énergie d'activation de 10,8 K cal/mole inférieure à la chaleur de réaction 16,4 K cal/mole. Ils attribuent cette différence, bien que cela n'ait aucun rapport, à la formation d'un composé intermédiaire  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 4\text{NaHCO}_3$ . L'existence de ce sel est pour le moins controversée, *DUBIL et ISKIN* (12) par des considérations cristallographiques ont montré l'impossibilité de l'existence du sel double. *BARRALL et ROGERS* (13) mentionnent quant à eux, l'existence d'un sel double :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 3\text{NaHCO}_3$  détectable par analyse aux rayons X, mais uniquement dans le cas où la réaction de décomposition est conduite en cellule fermée.

Quelques auteurs ont étudié cette réaction dans un réacteur à lit fluidisé sur des quantités importantes de  $\text{NaHCO}_3$ . *CIBOROWSKI et CZARNOTA* (14), (15) (16) ont interprété leurs résultats à l'aide des lois limites de *MAMPEL* (2) qui conduisent aux équations (1) et (2). *ISKIN et DUBIL* (7) par contre, ont adopté l'équation (2) qu'ils appellent équation de *ROGINSKIJ* (18).

Au même moment *CALISTRU et IFRIM* (19), en utilisant un réacteur à lit traversé, obtiennent des résultats analogues et concluent que dans leurs conditions opératoires, une réaction de surface limite le phénomène.

D'autres techniques ont été utilisées. Par exemple, *CZARNOTA et CELLER* (20) ont employé la thermogravimétrie avec programmation de température et comparaison avec l'Analyse Thermique Différentielle. Par différentes techniques d'Analyse Thermique Différentielle, certains auteurs ont donné des paramètres cinétiques de la réaction : *WENDLANDT* (21), *BARRALL et ROGERS* (13), *REICH* (22), *SPEROS et WOODHOUSE* (23), et *SUBRAMANIAN* (24).

Par exemple *SUBRAMANIAN* (24) montre que ces résultats se dépouillent bien en faisant l'hypothèse que la réaction est d'ordre formel UN par rapport au solide n'ayant pas réagi, équation (1), et il trouve que l'énergie d'activation est voisine de 22 K cal/mole, après avoir étudié l'influence de divers paramètres : vitesse de chauffage, diamètre des particules, dilution et méthodes de dépouillement.

Dans notre laboratoire, l'étude expérimentale de la décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium (25) entre 85 et 96°C et sous  $10^{-3}$  torr a été faite en thermobalance. Le modèle de *BRADLEY, COLVIN et HUME* (26) rend compte des résultats expérimentaux et fait apparaître que la germination limite le phénomène. Des diagrammes de poudre et les résultats de l'Analyse Thermique Différentielle, sous vide  $10^{-3}$  torr, permettent de conclure à l'inexistence d'un sel double.

De cette étude bibliographique, il ressort certaines contradictions en ce qui concerne l'ordre formel de la réaction, c'est-à dire équation (1) ou (2), et aussi le mécanisme de la réaction. Ces contradictions sont sans doute liées à des conditions opératoires différentes en ce qui concerne le déroulement de la réaction, suivant que les produits gazeux sont ou ne sont pas éliminés du réacteur.

Dans les mécanismes proposés, il n'a jamais été tenu compte de la répartition granulométrique des poudres employées. De plus, presque tous les auteurs ont, pour interpréter leurs résultats, utilisé des formes transformées du degré d'avancement, telles que :

$$\ln(1-\lambda) \quad \text{ou} \quad 1-(1-\lambda)^{1/3}$$

Ceci ne permet pas en toute rigueur de juger de la qualité de l'accord entre l'expérience et la loi théorique. Par contre, la concordance des résultats relatifs à l'énergie d'activation est bonne, environ 25 K cal/mole, à part quelques exceptions, voir tableau récapitulatif, si l'on tient compte de la diversité des méthodes employées.



## CHAPITRE II

### PRINCIPE ET DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

#### 1 - PRINCIPE

Un compresseur muni d'un by-pass fait tourner dans un circuit étanche et étuvable le gaz de fluidisation ; ceci permet d'utiliser dans des conditions économiques acceptables, un gaz inerte et très pur qui n'intervient pas dans le processus de décomposition.

Le débit nécessaire à la fluidisation de la charge est contrôlé par un rotamètre et réglé par les vannes du by-pass et du circuit principal.

La décomposition est conduite de manière isotherme dans un réacteur chargé par transport pneumatique. Le préchauffage du gaz de fluidisation est assuré par la traversée d'un lit fluidisé inerte chauffé par le même échangeur que le réacteur. Le réacteur est fermé au solide, par contre il peut être ouvert ou fermé aux produits gazeux de la thermolyse par mise en circuit ou hors circuit de pièges adéquats. Enfin, une cloche tampon de volume variable en amont du compresseur, stabilise l'aspiration et permet d'abaisser les pressions partielles des gaz émanants de la thermolyse dans le cas des manipulations en circuit fermé.

Le dimensionnement de chacun des éléments de l'installation est fonction du diamètre souhaité pour le réacteur en lit fluidisé. Les gaz émanants sont analysés par chromatographie automatique en phase gazeuse, avec traitement des chromatogrammes par un calculateur analogique numérique en ligne qui fournit une grandeur numérique proportionnelle à la surface du pic.

#### 2 - APPAREILLAGE SERVANT A LA MISE EN FLUIDISATION DE LA CHARGE

Le dispositif expérimental a été calculé pour permettre :

- d'une part, de maintenir en lit fluidisé, la charge dans le réacteur jusqu'à sa transformation complète, dans une colonne dont le diamètre intérieur pourra varier entre 40 et 130 mm.

- d'autre part, de repérer avec précision le débit correspondant au seuil de fluidisation, et ceci pour toutes les colonnes. Le débit minimal de fluidisation des différentes charges envisagées au cours de l'étude :  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et billes de verre, a été calculé à l'aide de la formule de LEVA (27).

Nous avons représenté schématiquement sur la *Fig. N° 1* l'appareil qui permet de fluidiser les différentes charges. Il comprend :

- un compresseur *COMPTON* à membrane métallique dont le débit horaire maximal est de  $7,2 \text{ m}^3$ . La pression de refoulement peut atteindre  $2,5 \text{ kg/cm}^2$ . Le compresseur fonctionne en surpresseur au moyen d'un by-pass.

- une cloche tampon de volume variable en amont du compresseur. Elle sert à stabiliser l'aspiration, et permet d'abaisser les pressions partielles des gaz émanants  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  de la décomposition, dans le cas des manipulations en circuit fermé sur la phase gazeuse.

- un ensemble de dispositifs permettant l'élimination des pulsations dues au compresseur, le réglage et la mesure du débit. Ce sont :

. deux vannes de réglage à pointeau respectivement sur l'une et l'autre dérivation du compresseur.

. une vanne de réglage à pointeau à caractéristique parabolique sans hystérésis sur le circuit principal, en amont de chacun des organes de mesure du débit. Elle permet un réglage fin en début d'ouverture sur le circuit principal. La position du pointeau est repérable par un vernier au 1/10ème.

. trois rotamètres en parallèle (facilement démontables) permettent de couvrir la plage de débit nécessaire.

La température du fluide dans les conditions de mesure du débit est repérée par un microthermocouple cuivre-constantan et enregistrée sur un MECI 6 voies, la pression par un manomètre métallique type *BOURDON*. Ce manomètre sert à déterminer aussi d'une manière relative la quantité de gaz introduite dans le circuit étanche au début d'une manipulation.

### 3 - LE REACTEUR ET SON DISPOSITIF DE CHARGEMENT

Comme indiqué sur la *Fig. N° 2*, cette partie de l'installation réalisée entièrement en verre *Pyrex*, raccordée par des tombacs au reste de l'installation comporte essentiellement :

- un tube laboratoire avec deux plaques en verre fritté soudées perpendiculairement à une génératrice du tube, jouant le rôle de grille de fluidisation. La grille supérieure et la grille inférieure assurent la dispersion du gaz vecteur, fluidisant respectivement la charge et une poudre de verre *Pyrex* de granulométrie voisine de la charge. Ce lit fluidisé inerte amène les gaz à la température de la charge (28), (29), (30).

- un échangeur tubulaire à co-courant ceinture le tube laboratoire et assure son chauffage, il est parcouru par une huile silicone mise en circulation par une "pompe thermostatique *LAUDA*".

- . débit 15 l/mn
- . température maximale d'utilisation 300°C
- . régulation au dixième de degré.

#### Remarque :

Un rapide bilan thermique par unité de longueur de la charge montre que le réacteur ne peut être rendu isotherme d'une manière satisfaisante que pour des températures de décomposition avoisinant 90°C (88°C par détermination expérimentale). Le coefficient de transfert de chaleur paroi-lit fluidisé est insuffisant vu l'endothermicité considérable de la réaction, comme l'ont déjà remarqué *ISKIN* et *DUBIL* (17).

L'étude de cette décomposition en lit fluidisé se faisant à l'échelle laboratoire, nous n'avons pu envisager d'augmenter le coefficient de transfert par l'introduction d'éléments chauffants au sein même du lit. Une régulation par une température d'entrée des gaz variable ne peut être envisagée. Cela nécessiterait une fourchette de température d'entrée des gaz de l'ordre de 350°C. Nous avons tourné cette difficulté en diluant la charge par un inerte : billes de verre, alumine, de granulométrie voisine.

Cet artifice demande une étude systématique pour voir si cette dilution influe sur la cinétique. Les résultats seront rapportés dans la conclusion de ce travail.

- une tête de réacteur schématisée sur la *Fig. N° 2* . Elle comprend :

- . un passage de thermocouple
- . l'arrivée du tube de transport pneumatique. Celle-ci est axiale et plonge dans le réacteur pour éviter la dispersion de la charge sur les parois du tube laboratoire lors du chargement.
- . une plaque poreuse ; elle arrête les entraînements de solide.

Remarque :

La température de décomposition de la charge fluidisée est repérée par un thermocouple cuivre-constantan non protégé, et enregistrée en continu sur un MECI 2 voies. On mesure ainsi une température moyenne entre le solide et le gaz (27) (28) (29) (30) (31).

- un réservoir ; il contient la charge pendant la mise en atmosphère de l'appareil et l'établissement des conditions opératoires.

- un tube de transport pneumatique, incliné de 21°C. Il est calculé pour des conditions opératoires fixées de telle manière que le débit minimum de fluidisation dans le réacteur assure le transport pneumatique dans le tube.

- un ensemble de vannes d'arrêt. Il permet d'assurer le chargement du réacteur quand la mise en atmosphère et l'établissement des conditions opératoires sont réalisées. L'opération de chargement du réacteur s'effectue dans ces conditions en une vingtaine de secondes environ.

- un système de mise en atmosphère et de purge de cette partie de l'installation. Il comprend :

. deux vannes d'arrêt qui permettent d'isoler le réacteur et son dispositif de chargement du reste de l'installation.

. une entrée de gaz He, CO<sub>2</sub>, air...

. une prise de vide reliée à une pompe *BEAUDOIN* 20m<sup>3</sup>/h.

Cette pompe est protégée par un piège sphérique à azote liquide et une colonne de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le vide obtenu est mesuré par une jauge *PIRANI*.

#### 4 - LES PIEGES

L'épuration en continu de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O est réalisée par l'ensemble suivant ; il comprend :

- un échangeur à calandre à circulation d'eau.

- deux échangeurs cryogéniques : l'un à carbo-glace, l'autre à azote liquide.

- une colonne de tamis moléculaire à la température de l'azote liquide avec un dispositif de régénération.

- un dispositif de régulation de niveau pour les échangeurs à azote liquide. Les échangeurs sont disposés de telle manière que nous récupérons le maximum de frigories. Le contrôle de l'efficacité des pièges est réalisé dans les conditions opératoires par analyse des gaz à la sortie des pièges.

- un système de mise en atmosphère et de purge de cette partie de l'installation. Il comprend :

- . deux vannes d'arrêt qui permettent d'isoler le "*circuit piège*" du reste de l'installation.
- . une entrée de gaz He, CO<sub>2</sub>, air.
- . une entrée d'azote précédée d'une colonne de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- . une entrée de vide.
- . une sortie à l'atmosphère.

#### 5 - L'ENCEINTE THERMOSTATEE

Toute l'installation, sauf le "*circuit piège*" est placée dans un caisson thermostaté. Nous pouvons travailler avec l'ensemble de l'installation à 60°C.

#### 6 - CONCLUSION

Cette installation a été réalisée avec beaucoup de soin .  
Les canalisations sont en pyrex ou en inox. L'assemblage des canalisations en inox a été réalisé par soudure à l'arc sous argon, avec protection interne des canalisations par circulation d'un gaz inerte. Les vannes d'arrêt et de réglage sont en inox à soufflet métallique, testées au spectrographe de masse à l'hélium. Les rodages employés sont des rodages sphériques à joint viton, sans graisse.

Tout ceci a été fait dans le but de diminuer au maximum la pollution permanente dans l'installation, et de pouvoir ainsi faire circuler des gaz de haute pureté.

A N N E X E

REALISATION DE L'APPAREILLAGE D'ANALYSE

AUTOMATIQUE DES GAZ EMANANTS

A - 1. REALISATION DE L'APPAREILLAGE

L'appareillage automatique a été réalisé à partir d'un chromatographe *MICROTEK MT 150*.

A - 1. 1. Chromatographe MT 150

Cet appareil comprend d'origine les parties suivantes nous intéressant :

- 1) un injecteur classique
- 2) un four pour recevoir une colonne de 1/4 de pouce
- 3) un détecteur du type à catharomètre
- 4) un régulateur de pression différentielle permettant de maintenir un débit constant, quelle que soit la perte de charge de la colonne, et repérable par un rotamètre.

A - 1. 2. Adaptation du chromatographe

Pour le fonctionnement automatique de l'appareillage, nous avons adopté :

- un programmeur pour échantillonnage automatique réglable de 0 à 30 minutes.
- une vanne d'échantillonnage *CARLE*, chauffée à deux boucles symétriques, pour fonctionnement en bascule à commande pneumatique.
- un intégrateur *INFOTRONICS CRS 108* et sa machine imprimante : gamme d'entrée 500 millivolts, sensibilité de pente  $\mu\text{V}/\text{sec}$ . correcteur de dérive de ligne de base, surface sept chiffres, sortie pour enregistreur avec atténuateur et dispositif marqueur.
- une temporisation électronique qui réalise l'opération suivante : elle fait passer l'intégrateur en remise à zéro lors de la commutation de la vanne, et en intégration quand la perturbation de la ligne de base due à la commutation de la vanne est passée ; cela avant le premier pic d'un chromatogramme. Ce réglage est fait par un potentiomètre.
- un enregistreur *MECI 2 Voies* continues, permet de suivre l'analyse. Cet enregistreur est branché à la sortie, donc en aval de l'amplificateur de l'intégrateur, laissant à ce dernier le soin de ramener le signal de sortie dans les limites d'échelle de l'enregistreur qui lui est asservi. Nous pouvons laisser ainsi en permanence, l'atténuateur de sortie du chromatographe sur la sensibilité maximale compatible avec une ligne de base acceptable. Il enregistre aussi la température de la charge dans le réacteur sur la deuxième voie.

### A - 1. 3. Accessoires supplémentaires

- un détendeur double détente du gaz porteur d'analyse

- un circuit de prélèvement d'échantillon où le gaz à analyser passe en continu. Ce circuit est schématisé sur la *Fig. N° 1*. Il est réalisé en tube capillaire inox 1/8" et les différents éléments sont assemblés à l'aide de raccords *swagelok*. Il comprend :

. une spirale d'élasticité qui permet de brancher le circuit d'analyse *en amont* du réacteur dans le cas des tests pollution permanente, ou des tests efficacité des pièges,  
*en aval* dans le cas de l'analyse cinétique.

. une vanne de réglage qui permet de régler le débit dans le circuit d'analyse.

Remarque : Le piquage pour analyse analogue à une prise de pression dynamique est fait sur le circuit principal dans une partie où l'écoulement est turbulent, de telle manière que le gradient radial de concentration sur ce tube soit négligeable. La prise d'échantillon est alors représentative de la concentration moyenne en produit de la réaction. Le décalage de temps entre l'entrée dans l'analyseur et la production au sein de la charge dans le réacteur, est négligeable.

- des paires de boucles de volume, connues en tube capillaire inox 1/16" ou 1/8", munies de raccords *swagelok*. Elles permettent de maintenir dans la fourchette où le détecteur est linéaire, le nombre de coups comptés par l'intégrateur pour l'analyse de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

- une colonne d'analyse de 1 m de longueur, de 4 mm de diamètre intérieur remplie de *PORAPAK Q 80/100 mesh*.

### A - 2. MISE AU POINT DU DOSAGE

Le dosage revient à obtenir dans les meilleures conditions possibles, la séparation suivante : injection, air\*, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Le nombre de paramètres sur lesquels nous pouvons agir pour réaliser le dosage sont extrêmement nombreux. Nous ne reproduirons pas ici les essais systématiques que nous avons faits pour déterminer les meilleures conditions de dosage par tracé de la courbe de *VAN DEEMTER* (33) à différentes températures. Notre choix a été dicté par l'obtention d'une durée d'analyse aussi courte que possible, d'un chromatogramme bien séparé et, d'un pic de l'eau sans traînée. Le chromatogramme est très simple. Nous n'avons pas eu de problème d'identification. Les pics sortent dans l'ordre suivant : injection, pic de l'air, du CO<sub>2</sub> et de l'eau.

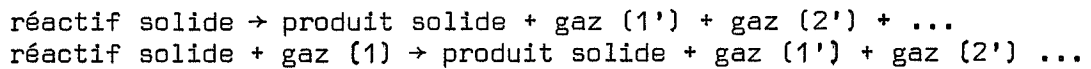
\* Le pic de l'air disparaît complètement quand l'appareil a été purgé convenablement.

CHAPITRE III

TRANSFORMATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

EN RESULTATS CINETIQUES

La méthode utilisée est présentée dans le cas de l'étude de la décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium, mais elle s'applique à toutes les réactions hétérogènes du type :



Les résultats expérimentaux se présentent dans ce cas sous la forme de deux fonctions discontinues du temps.

$N(\text{CO}_2)$  de  $t$  et  $N(\text{H}_2\text{O})$  de  $t$

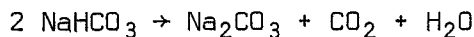
$N$  représente le nombre de coups comptés par l'intégrateur. C'est donc une grandeur proportionnelle à l'aire du pic du gaz émanant  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  où  $\Delta t$  représente la durée de la période d'échantillonnage. Cet intervalle étant très petit (7 minutes) devant la durée des manipulations (supérieure à 4 heures), nous traiterons la fonction  $N$  comme une fonction continue du temps. Le traitement numérique des fonctions  $N$  varie suivant le régime du réacteur sur la phase fluide.

1 - REGIME QUVERT SUR LA PHASE FLUIDE

La vitesse de réaction  $r$  est la vitesse de décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium.

$$r = \frac{d\lambda}{dt} \quad \text{en unité de temps}^{-1}$$

où  $\lambda$  est le degré d'avancement de la réaction.



$$\begin{array}{l} t = 0 \\ t \end{array} \quad \begin{array}{cccc} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2(1-\lambda) & \lambda & \lambda & \lambda \end{array}$$

La vitesse de production de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  est la moitié de la vitesse de décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium.

$$r_{\text{CO}_2} = r_{\text{H}_2\text{O}} = 1/2 \frac{d\lambda}{dt} \quad \frac{\text{moles de CO}_2 \text{ ou H}_2\text{O}}{\text{temps} \times \text{moles de NaHCO}_3}$$

Ecrivons le bilan global de matière :

$$Q' = Q + 2 Q'y$$

soit 
$$Q' = \frac{Q}{1-2y}$$

Ecrivons le bilan de matière sur l'un des produits de la réaction ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) pendant l'unité de temps :

création  $n_o r_{\text{CO}_2}$

sortie  $Q'y = \frac{Qy}{1-2y}$

d'où  $n_o r_{\text{CO}_2} = \frac{Qy}{1-2y}$

$$2 r_{\text{CO}_2} = \frac{d\lambda}{dt} = \frac{2Q}{n_o} \frac{y}{1-2y}$$

Nous avons vérifié que :

- a) le débit de fluidisation ne varie pas au cours du temps.
- b) dans le domaine des titres molaires mesurés en  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  le détecteur est dans sa zone linéaire. Le nombre de coups comptés par l'intégrateur est proportionnel au titre :

$$N = Ky$$

La constante K, différente pour  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , dépend des réglages du chromatographe et de l'intégrateur, mais aussi des conditions d'échantillonnage qui, en circuit fermé, sont liées aux conditions opératoires. C'est pourquoi au lieu d'un étalonnage préalable du chromatographe nous avons déterminé K à partir de la mesure du degré d'avancement  $\lambda_a$  en fin de manipulation.

Nous avons en effet :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{2Q}{n_o} \frac{N}{K-2N} \quad (3)$$

Ecrivons qu'entre 0 et le temps  $t_a$  correspondant à l'arrêt de la manipulation, les valeurs moyennes des deux membres sont égales.

$$\frac{\lambda_a}{t_a} = \frac{1}{t_a} \int_0^{t_a} \frac{2Q}{n_o} \frac{N}{K-2N} dt$$

Un calcul par itération permettrait d'attendre K avec la précision voulue. L'équation donne alors directement la relation entre :

$$\frac{d\lambda}{dt} \text{ et } N$$



La valeur du degré d'avancement à un instant donné s'obtient par intégration

$$\lambda = \frac{2Q}{n_0} \int_0^t \frac{N}{K-2N} dt \quad (4)$$

Remarque :

Nos conditions opératoires ont été telles que la relation  $y \ll 1$  était toujours valable. Dans ces conditions les relations précédentes se simplifient de la manière suivante :

$$y \ll 1 \quad \frac{d\lambda}{dt} = \frac{2Q}{n_0} \frac{y}{1-2y} \approx \frac{2Q}{n_0} y$$

$$N = Ky$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{2QN}{n_0 K} = K' N \quad \text{avec} \quad K' = \frac{2Q}{n_0 K} = \frac{\lambda_a}{\int_0^t N dt}$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{\lambda_a N}{\int_0^t N dt} \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{\lambda_a \int_0^t N dt}{\int_0^t N dt} \quad (6)$$

## 2 - REGIME FERME SUR LA PHASE FLUIDE

Ecrivons le bilan global de matière à volume constant :

$$V' = V + 2V'y$$

soit 
$$V' = \frac{V}{1-2y}$$

Ecrivons le bilan de matière sur l'un des produits de la réaction ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) pendant l'unité de temps :

création  $n_0 r_{\text{CO}_2}$

accumulation  $\frac{d(V'y)}{dt} = V \frac{d}{dt} \frac{y}{1-2y}$

d'où  $n_0 r_{\text{CO}_2} = V \frac{d}{dt} \frac{y}{1-2y}$

$$2 r_{CO_2} = \frac{d\lambda}{dt} = \frac{2V}{n_o} \frac{d}{dt} \frac{y}{1-2y}$$

pour  $t = 0$   $y = 0$

$$\lambda = \frac{2V}{n_o} \frac{y}{1-2y}$$

Nous avons vu que  $N = Ky$  au paragraphe 1. b)

$$\text{d'où } \lambda = \frac{2V}{n_o} \frac{N}{K-2N} \quad (7)$$

Cette équation est en particulier valable à l'arrêt de la manipulation.

$$\lambda_a = \frac{2V}{n_o} \frac{N_a}{K-2N_a}$$

Ce qui nous permet de déterminer  $K$  :

$$K = \frac{2V}{n_o} \frac{N_a}{\lambda_a} + 2 N_a$$

D'où en définitive l'expression de  $\lambda$  :

$$\lambda = \frac{2V}{n_o} \frac{N}{\frac{2V}{n_o} \frac{N_a}{\lambda_a} + N_a - N} \quad (8)$$

Remarque :

Le volume de la cloche tampon à l'aspiration du compresseur est tel que l'on a toujours  $y \ll 1$ . Dans ces conditions les expressions précédemment établies se simplifient de la manière suivante :

$$\lambda = \frac{2V}{n_o} \frac{N}{K} = K''N \quad \text{avec} \quad K'' = \frac{2V}{n_o K} = \frac{\lambda_a}{N_a}$$

$$\lambda = \frac{\lambda_a}{N_a} N \quad (9)$$

La courbe représentant les variations de  $\lambda$  en fonction de  $t$  est donc obtenue directement. Un programme de dérivation, après lissage de cette courbe à la précision souhaitée, permet de calculer  $\frac{d\lambda}{dt}$ .

### 3 - DETERMINATION DE $\lambda_a$

Que le réacteur fonctionne en régime ouvert ou fermé sur la phase fluide, la méthode utilisée pour déterminer les valeurs de la vitesse ou du degré d'avancement de la réaction à un instant donné nécessite la connaissance de la fonction  $N(t)$  et du degré d'avancement  $\lambda_a$  en fin de manipulation.

La fonction  $N(t)$  est directement fournie par l'imprimante numérique branchée sur l'intégrateur.

Pour mesurer  $\lambda_a$  nous avons, dès l'arrêt de la manipulation, trempé la charge à la température de la carboglace. Cette charge est ensuite conservée dans un dessiccateur à température ambiante, des essais préalables nous ayant prouvé que dans ces conditions, l'évolution de la réaction est négligeable pendant la période qui s'écoule entre l'arrêt de la manipulation et l'analyse de la charge (1 h environ).

Une méthode gravimétrique (pesée de la charge avant et après séjour dans une étuve à 150°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant) permet de déterminer la composition de la charge et d'en déduire le degré d'avancement.

CHAPITRE IV

PRESENTATION ET INTERPRETATION

DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Certains paramètres sont restés constants tout au long de cette série d'expériences. Ce sont notamment :

- La géométrie du réacteur : diamètre (40 mm) et fritté support.
- Le gaz de fluidisation : nous avons choisi l'hélium de haute pureté, (99,995 %) gaz inerte dont nous pouvons négliger l'adsorption sur le réactif à la température des expériences. Ce gaz présente de plus le double avantage d'avoir une grande conductibilité thermique et de ne pas introduire de pic supplémentaire sur le chromatogramme puisque nous l'avons également choisi comme gaz porteur.
- L'échantillon solide : à partir de deux échantillons de 3 et 1 kg de  $\text{NaHCO}_3$  PROLABO R.P. sept lots ont été obtenus par tamisage selon le tableau ci-dessous.

ECHANTILLONS	A partir de 3 kg de $\text{NaHCO}_3$			A partir de 1 kg de $\text{NaHCO}_3$			
Tamisage	NORME AFNOR			NORME RUSSE			
	100-160 $\mu$	63-100 $\mu$	< 63 $\mu$	125-140 $\mu$	112-125 $\mu$	100-112 $\mu$	90-100 $\mu$
Diamètre moyen en surface * spécifique $2a_o = \frac{\sum n(2a_o)^3}{\sum n(2a_o)^2}$	169	100	44	159	139	134	124
LOT	A <sub>A</sub>	B <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	A <sub>R</sub>	B <sub>R</sub>	C <sub>R</sub>	D <sub>R</sub>

\* Ce diamètre a été calculé à partir de la répartition granulométrique obtenue avec le compteur de particules ZEISS.

- La température : elle a été fixée à 86°C. Nous avons constaté qu'à cette température les variations de la durée de la période non isotherme, provoquées par la différence des modes de chargement du réacteur, ne modifient pratiquement pas l'allure des courbes cinétiques.

Nous avons en effet utilisé deux modes de chargement :

1) Introduction de la charge à température ambiante puis mise en température.

2) Mise en température du réacteur puis introduction de la charge par transport pneumatique.

Au cours de cette série de manipulations, nous avons par contre fait varier de façon systématique les paramètres suivants :

- masse de produit réactif ou charge,
- débit de fluidisation,
- granulométrie.

Dans la plupart de nos expériences, nous avons opéré en circuit ouvert sur la phase fluide. Une série d'essais nous a toutefois permis de comparer les deux modes de fonctionnement : ouvert ou fermé sur la phase fluide.

## 1 - LES COURBES $N(t)$

Notre méthode analytique nous a permis de déterminer simultanément la teneur de la phase gazeuse en anhydride carbonique et en vapeur d'eau.

Nous constatons (*Fig. N° 3*) que les courbes  $N_{CO_2}(t)$  et  $N_{H_2O}(t)$  sont affines. Ceci prouve qu'à chaque instant les concentrations en phase gazeuse, à la sortie du réacteur de ces deux constituants, sont égales.

Nous pouvons en conclure que les vitesses d'apparition des produits de la réaction dans la phase gazeuse sont égales. Le traitement exposé plus haut (chap. 3, parag. 1) conduit effectivement à la même vitesse à partir de la courbe  $N_{CO_2}(t)$  ou  $N_{H_2O}(t)$ .

Ce résultat n'exclut pas toutefois la possibilité de formation transitoire d'un composé de type  $Na_2CO_3 \cdot n(NaHCO_3)$ , notons toutefois que l'existence d'un tel composé n'a pu être établie (12) (17) (25).

## 2 - LES COURBES $\frac{d\lambda}{dt}$ , vs, $\lambda$ - INFLUENCE DE LA CHARGE ET DU DEBIT

Cette série de manipulations a été réalisée en circuit ouvert sur la phase fluide avec la granulométrie  $B_A$ .

La formule (3) établie précédemment nous a permis d'obtenir les courbes vitesse de réaction en fonction du temps et par intégration des fonctions précédentes les courbes degré d'avancement en fonction du temps (formule 4).

### 2 - 1. Influence de la charge

Nous présentons ces résultats (*Fig. N° 4*) sous la forme de courbes vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement pour différentes hauteurs du lit fixe correspondant à des charges de 10, 20, 30, 40 et 65 g et un débit d'hélium de  $3\ 750\text{ cm}^3\text{ mn}^{-1}$  dans les conditions (21°C et 760 mn Hg).

Nous remarquons que toutes ces courbes passent par un maximum pour la même valeur de  $\lambda$  et que les courbes correspondant à une charge inférieure à 30 g ont la même allure.

Une section de ce réseau de courbes à deux paramètres par une droite d'équation  $\lambda = \text{constante}$ , permet d'obtenir la courbe de variation de la vitesse de réaction à degré d'avancement constant en fonction de la charge.

La Fig. N° 6 montre les résultats obtenus lors de la section de ce réseau de courbes par les droites d'équation  $\lambda = 0,15$  et  $\lambda = 0,50$ .

On peut remarquer que la courbe  $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{\lambda = 0,15}$  vs  $m$  passe par un maximum pour une charge de 30 g, alors que la courbe :

$\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{\lambda = 0,50}$  vs  $m$  est toujours croissante.

## 2 - 2. Influence du débit de fluidisation

Nous présentons ces résultats (Fig. N° 8) de la même manière que précédemment, c'est-à-dire :

Variation de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement pour différents débits : 1 480, 2 850, 3 750, 5 080, 6 600, et 9 900  $\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$  dans les conditions (21°C et 760 mn de Hg) et pour une hauteur de lit fixe correspondant à une charge de 30 g.

Le réseau de courbes représenté sur la Fig. N° 8 est similaire à celui qui a été présenté précédemment et qui traduit l'influence de la hauteur du lit fixe.

La Fig. N° 9 montre les résultats obtenus lors de la section de ce réseau par les droites d'équation  $\lambda = \text{constante}$ .

On constate à nouveau que la courbe  $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{\lambda = 0,15}$  vs  $Q$  passe par un maximum pour un débit de 3 750  $\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$ , dans les conditions (21°C, 760 mn de Hg).

Nous notons donc une similitude dans l'influence de la charge et du débit de fluidisation.

Par comparaison des figures on peut voir que les courbes correspondant aux forts débits ont la même allure que celles correspondant aux faibles masses, et réciproquement.

## 2 - 3. Conclusions

De l'étude de l'influence des paramètres, hauteur du lit fixe et débit de fluidisation, qui agissent sur la texture du lit, nous concluons à l'influence d'un paramètre unique : la pression partielle des gaz émanants  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons vu en effet que dans les conditions opératoires employées :

$$y \ll 1 \quad \frac{d\lambda}{dt} = \frac{2Q}{n_0} y$$

La vitesse de réaction est connue d'où :

$$y = \frac{n_0}{2Q} \frac{d\lambda}{dt}$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = yP$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_0 P}{2Q} \frac{d\lambda}{dt}$$

La pression partielle à la sortie du réacteur varie :

- comme la charge à débit constant
- en sens inverse du débit à charge constante
- et comme la vitesse de la réaction à charge et débit constants.

On admet généralement qu'un réacteur à lit fluidisé est parfaitement agité pour la phase solide. Par contre, l'écoulement de la phase fluide, du fait de la présence des bulles pourrait être traduit par un modèle intermédiaire entre le réacteur parfaitement agité et le réacteur piston. Si l'on fait l'hypothèse du réacteur parfaitement agité sur la phase fluide, la pression partielle est la même en tout point du réacteur, c'est la pression partielle à la sortie du lit.

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_0 P}{2Q} \frac{d\lambda}{dt}$$

Il serait alors possible de remplacer les courbes  $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_\lambda$  vs  $m$  et

$\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_\lambda$  vs  $Q$  par une courbe unique  $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_\lambda$  vs  $P_{\text{CO}_2}$

En fait, nous avons pu vérifier expérimentalement qu'il n'en est rien, ce qui n'est pas étonnant puisque le lit fluidisé n'est pas un réacteur parfaitement agité pour la phase fluide. Il y a donc un gradient de pression partielle à l'intérieur du lit et ce gradient dépend des conditions opératoires.

La valeur de la pression partielle que l'on peut calculer en faisant l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité ( $P_{\text{CO}_2} = 2$  torrs pour une charge de 30 g, un débit de  $3\,750 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ , un degré d'avancement  $\lambda = 0,15$ ) donne toutefois un ordre de grandeur convenable de nos conditions expérimentales.

S'il ne permet pas d'exprimer quantitativement l'influence de la pression partielle des gaz émanants, le réacteur à lit fluidisé permet toutefois de la mettre en évidence de façon qualitative.

### 3 - LES COURBES VITESSE REDUITE vs DEGRE D'AVANCEMENT - MODELE MATHEMATIQUE INFLUENCE DU PHENOMENE DE GERMINATION

Toutes les courbes représentant la variation de la vitesse en fonction du degré d'avancement (*Fig. N° 4 et 8*) ont une allure identique dans le cas des manipulations en réacteur ouvert sur la phase fluide : croissance, passage par un maximum, puis décroissance.

Lorsqu'on considère l'ensemble des réactions hétérogènes dont la vitesse n'est en principe limitée par aucun processus de diffusion, on peut les ranger en deux grands groupes.

Pour les unes, l'allure globale du phénomène est simple : la vitesse décroît de manière monotone du début à la fin de la réaction. Dans ce cas, c'est le seul processus d'avancement de l'interface qui intervient : la germination est si rapide et se produit en des points si nombreux à la surface des grains qu'il y a pratiquement formation instantanée d'un interface continu.

Pour les autres, la vitesse ne varie pas de manière monotone. La courbe donnant l'avancement de la réaction en fonction du temps présente une allure sigmoïde : on doit supposer dans ce cas que le processus de germination joue un rôle.

L'influence du processus de germination est donc la première conclusion que nous pouvons tirer du simple examen de nos courbes expérimentales.

Dans le but de pousser plus avant l'interprétation et de comparer nos résultats aux équations théoriques que l'on peut obtenir dans le cas où l'échantillon solide est composé de grains sphériques identiques, nous avons entrepris une série de manipulations en utilisant les échantillons à granulométrie serrée. Ces expériences ont été réalisées avec les lots  $A_R$ ,  $B_R$ ,  $C_R$ ,  $D_R$  dans les conditions suivantes :

- charge : 30 g
- débit : 3 750 cm<sup>3</sup> mn<sup>-1</sup> à 21° et sous 1 atm.

La Fig. N° 11 résume l'ensemble des résultats obtenus sous la forme de courbes  $v$  vs  $\lambda$ . Il est intéressant toutefois de présenter ces résultats dans un diagramme carré  $\omega$  vs  $\lambda$  où  $\omega$  est une vitesse réduite, rapport de la vitesse instantanée à la vitesse maximale. Ainsi,  $\omega$  et  $\lambda$  varient de 0 à 1, ce qui facilite la comparaison directe avec les abaques que l'on peut construire dans ce même plan à partir des divers modèles de réactions hétérogènes (34).

Cette comparaison (Fig. N° 12) nous conduit à définir la décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium comme une réaction avec germination à vitesse constante à la surface du solide. \*

Le raisonnement qui conduit aux formules donnant l'avancement de la réaction dans ce cas particulier est dû à MEHL et JOHNSON (1). En général attribué à MAMPEL (2) (3) il a été étendu par DELMON (34) au cas des germinations quelconques à la surface d'un solide.

Un seul paramètre suffit à caractériser la cinétique globale de la réaction. Il a une signification physique précise : c'est le nombre fictif de germes apparaissant en moyenne sur chaque grain sphérique pendant le temps :

$$\frac{a_0}{k_i} \text{ que mettrait un germe né sur la surface pour atteindre le centre du grain.}$$

Ce paramètre est :

$$A_{s(0)} = \frac{4\pi a_0^3 k'_{go}}{k_i} \quad (10)$$

---

\* Le fait que les courbes expérimentales tendent vers  $\lambda < 1$  lorsque  $\frac{d\lambda}{dt}$  tend vers 0 peut s'interpréter de la manière suivante :

Lors d'une fluidisation de quelques heures il se produit une attrition faible mais non négligeable : on peut constater la formation d'une légère couche de fines sur le fritté d'arrêt situé dans la tête du réacteur. Cette partie du réacteur n'étant pas calorifugée, les fines ne participent pratiquement pas à la réaction, et de ce fait la quantité de gaz émarants analysés correspond à une masse de réactif inférieure à la masse réellement introduite.



Il fait donc intervenir le rapport de la vitesse de germination  $k'_{go}$  à la vitesse  $k_i$  de déplacement de l'interface.

La Fig. N° 12 fait apparaître que nos résultats expérimentaux correspondent à des valeurs très faibles de  $A_{s(0)}$  comprises entre 0 et 0,1. Le traitement mathématique rigoureux développé par DELMON (34) peut dans ce cas valablement se simplifier et conduit alors aux équations :

$$\text{pour } \tau \leq 2 \quad -\ln(1-\lambda) = A_{s(0)} \left( \frac{1}{8} \tau^4 - \frac{3}{80} \tau^5 \right) \quad (11)$$

$$\text{pour } \tau \geq 2 \quad -\ln(1-\lambda) = A_{s(0)} \left( \tau - \frac{6}{5} \right) \quad (12)$$

$$\tau = \frac{k_i}{a_0} t \quad (13) \text{ joue le rôle du temps. } \tau \text{ varie entre 0 et 1 pendant le}$$

temps nécessaire à un germe né à l'instant initial pour atteindre le centre du grain sphérique.  $\tau$  prend la valeur 2 lorsque ce grain est complètement transformé.

Nous avons testé la validité de ces formules approchées comparées aux équations théoriques proposées par DELMON (34). Tant que  $A_{s(0)}$  est inférieur à 7, l'erreur relative sur  $\lambda$  reste inférieure à 1 %, l'erreur absolue sur  $\lambda$  à 0,005.

Les équations 11, 12 sont donc très satisfaisantes dans le cas de nos conditions expérimentales et en général pour tous les cas où  $A_{s(0)}$  est faible.

Pour  $\tau > 2$  on montre facilement que :

$$\omega = (1-\lambda)e^{4/5 A_{s(0)}} \quad (14)$$

On peut montrer également à partir des équations rigoureuses que :

$$A_{s(0)} \rightarrow 0 \quad \begin{cases} \frac{d(1-\lambda)}{1-\lambda} = -4\pi a_0^2 k'_{go} dt & (15) \\ \omega = 1 - \lambda & (16) \end{cases}$$

Cette dernière relation implique qu'une fraction constante du produit initial est transformée par unité de temps. Cette fraction est égale à  $4\pi a_0^2 k'_{go}$  qui représente précisément la probabilité d'initiation d'une particule par un germe pendant l'unité de temps : c'est également la fraction des particules n'ayant pas encore réagi qui sont activées pendant l'unité de temps.

Or, une très faible valeur de  $A_{s(0)}$  signifie que l'avancement de l'interface est rapide comparé à l'apparition des germes et que, de ce fait, la transformation des germes après leur initiation est quasi instantanée.

Du point de vue cinétique, le phénomène se confond donc avec le processus d'initiation : c'est ce qu'exprime la forme dégénérée (15). Nous établissons ainsi, que pour nos conditions opératoires particulières, la cinétique de décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium en lit fluidisé est bien représentée par le modèle de germination en surface dans le cas où cette germination se fait à vitesse constante et de plus est limitative.

Afin de vérifier cette conclusion, nous avons modifié notre processus expérimental pour déterminer l'influence des conditions opératoires sur un produit ayant déjà subi un début de décomposition dans des conditions normalisées.

### 3 - 1. Germination naturelle dans des conditions normalisées

Au cours de trois essais successifs on a opéré la décomposition thermique jusqu'à un degré d'avancement  $\lambda = 0,205$  dans les conditions identiques suivantes :

- charge : 30 g
- lot : B<sub>A</sub>
- débit de fluidisation : 3 750 cm<sup>3</sup> mn<sup>-1</sup> (21°C, 1 atm.)

A partir de ce degré d'avancement chacun des trois essais a alors été poursuivi avec un débit différent : 1 720, 3 750 et 6 930 cm<sup>3</sup> mn<sup>-1</sup>.

Si à partir de  $\lambda = 0,205$  le seul phénomène consistait en un avancement de l'interface, les trois courbes expérimentales  $\frac{d\lambda}{dt}$ , vs,  $\lambda$  devraient se déduire l'une de l'autre par affinité puisque, du fait des conditions normalisées du début de l'opération, on peut supposer que l'interface s'est formé de manière identique. Le fait qu'il n'en soit rien (*Fig. N° 14*) est la preuve que même pour  $\lambda \geq 0,2$  la germination reste le phénomène limitatif.

Ceci est en accord avec le modèle que nous avons proposé. Est en accord également avec nos conclusions antérieures, le fait que pour  $\lambda > 0,205$  les segments de courbes correspondant à des conditions opératoires identiques coïncident quelles qu'aient été ces conditions opératoires pour  $\lambda < 0,2$ .

Ceci revient à dire que le pré-traitement du produit n'a pas de conséquence sur sa transformation ultérieure, ce qui est normal si la vitesse dépend uniquement du produit n'ayant pas encore réagi.

### 3 - 2. Influence de la granulométrie et écart à la linéarité des courbes $\omega$ , vs, $\lambda$

Le modèle mathématique présenté concerne la transformation de grains sphériques identiques. Nous avons vu qu'il s'applique bien aux granulométries serrées A<sub>R</sub>, B<sub>R</sub>, C<sub>R</sub> et D<sub>R</sub> dans les conditions opératoires : hauteur du lit fixe correspondant à une charge de 30 g et débit de fluidisation 3 750 cm<sup>3</sup> mn<sup>-1</sup> sous 21°C et 760 mm de Hg (*Fig. N° 12*).

Le paramètre A<sub>s(0)</sub> garde donc la même valeur quel que soit le diamètre moyen des grains. Cela n'a rien d'étonnant : nous avons vu qu'à la limite, quand A<sub>s(0)</sub> tend vers 0, le modèle présenté se confond avec les processus d'initiation. Nous pouvons penser que dans ce cas, la taille des grains et même la répartition granulométrique n'ont pas d'influence.

Nous constatons qu'effectivement, le même modèle s'applique aux granulométries plus étalées (lots A<sub>A</sub>, B<sub>A</sub>, et C<sub>A</sub>) dans les conditions opératoires correspondant aux faibles pressions partielles des gaz émanants (masses inférieures à 30 g).

La *Fig. N° 5* est caractéristique des résultats obtenus avec les lots à granulométrie étalée. Ce réseau de courbes traduit l'influence de la pression partielle des gaz émanants par l'intermédiaire de la quantité de charge présente dans le réacteur : dans la partie décroissante de ces courbes un écart à la linéarité apparaît dès que la charge est supérieure à 30 g.

Nous constatons que cet écart est plus important pour les grains de petite taille que pour les gros grains. En effet, suivant la taille des grains, le rapport de la surface au volume varie, ce qui peut entraîner une variation corrélative de l'importance que prend la germination par rapport au processus d'avancement de l'interface (*Fig. 7*).

Les pressions partielles des produits et le diamètre des grains modifient donc d'une manière non indépendante la valeur du rapport  $\frac{k' g_0}{k_i}$ ; notons toutefois que ce rapport reste constant pour les faibles pressions partielles.

#### 4 - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA LITTERATURE

Nous avons proposé un modèle en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Il est intéressant également de comparer ce modèle aux résultats antérieurement obtenus dans des conditions expérimentales analogues aux nôtres ou s'en rapprochant.

Au chapitre N°1, nous avons vu que peu d'études avaient été faites en lit fluidisé. Ce sont en particulier celles de *CIBOROWSKI et CZARNOTA* (14),(15),(16) et de *ISKIN et DUBIL* (17).

Ces résultats concernent des manipulations en réacteur ouvert sur la phase fluide. Les charges réactives fluidisées par de l'air, des mélanges d'air et de CO<sub>2</sub> et même de CO<sub>2</sub> pur, sont importantes (250 et 2 500 g respectivement dans des réacteurs de diamètre intérieur 4 et 10 cm). La cinétique est suivie par des analyses de prélèvement solide au sein même de la charge.

Les premiers résultats (14) ,(15),(16) obtenus dans l'intervalle de température 90-140°C peuvent se comparer à ceux que nous obtenons pour les fortes masses de produit réactif.

Toutefois la méthode expérimentale adoptée par ces auteurs est sujette à critiques et conduit en particulier à une durée relativement importante de la période non isotherme. Ces critiques ne peuvent être faites à un travail plus récent (17). Pour une fluidisation par de l'anhydride carbonique, ces auteurs montrent que leurs résultats expérimentaux correspondent à une attaque uniforme de grains sphériques identiques.

En apparence contradictoire avec la nôtre, cette conclusion ne l'est pas en réalité. Au cours d'un essai en réacteur fermé sur la phase fluide (*Fig. N°10*), nous avons obtenu également une disparition de la forme sigmoïde des courbes degré d'avancement en fonction du temps. De même *GRUFFAT* (35) au cours d'une étude à la thermobalance observe, sous forte pression d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau, la disparition du point d'inflexion.

Il semble donc bien que, suivant la pression partielle des produits de la réaction, on puisse observer les deux cas limites de la germination à vitesse constante à la surface du solide à savoir, germination complètement limitative et attaque uniforme de l'échantillon.

Ceci explique les résultats apparemment contradictoires rencontrés dans la littérature.

CONCLUSION

La cinétique de décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium à basse température 86°C est influencée par les pressions partielles des produits de la réaction.

En circuit ouvert sur la phase fluide, le modèle : germination limitative à vitesse constante sur la surface du solide, s'applique pour une pression partielle des produits inférieure à une valeur critique, quelle que soit la répartition granulométrique. Et, il semble que suivant la pression partielle des produits de la réaction, on puisse observer aussi le deuxième cas limite de la germination à vitesse constante à la surface du solide, à savoir : attaque uniforme de l'échantillon solide.

C'est dans ce sens que s'orientent actuellement nos travaux, le fonctionnement en régime fermé sur la phase fluide permet, avec un volume suffisant du réservoir tampon, de maintenir constante tout au long d'une manipulation la pression partielle d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau. De plus, le fait que la dilution de la charge par un inerte soit sans influence sur la cinétique de la réaction (*Fig. 13*), autorise l'étude à des températures supérieures, sans avoir recours à des éléments chauffants qui modifient la texture du lit.

REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES

---

REFERENCES

-----

- (1) JOHNSON W.A. et MEHL R.F - *Trans. Amer. Inst. Mining Metall. Engrs* ; 135, 416, (1939).
- (2) (3) MAMPEL K.L. - *Z. Phys. Chem.*; A 187, 43, 235, (1940).
- (4) CAVEN R.M. et SAND H.J.S. - *J. Chem. Soc*; 99, 1359, (1911).
- (5) JUSZKIEWICZ N. et AWDIEJEWA A.W. - *Chim. Promyszl.* ; 17, 4, (1931).
- (6) DUVAL C. - *Analyt. Chim. Acta.*; 13, 32, (1955).
- (7) BUDA A. et JONESCU V. - *Rev. Chim. Bucharest.*; 7, 398, (1956).
- (8) ESTERBROOK W.C. - *Analyst.*; 82, 383, (1957).
- (9) MITKEVICH E.M. - *Zh. Priklad. Khim.*; 31, 158, (1958).
- (10) TSUCHIYA R. - *J. Chem. Soc.*; (JAPON), *Pure Chem. Sect.*; 74, 12, (1953).
- (11) PAVLYUCHENKO M.M. et VAINSHTEIN E.N. - *Zap. Bielov. Inst.*; 29, 95, (1956).
- (12) DUBIL E.S. et ISKIN I.P. - *Zh. Prekl. Klim.*; 28, 170, (1965).
- (13) BARRALL E.M. et ROGERS L.B. - *J. Inorg. Nucl.Chem.*; 28, 41, (1966).
- (14) (15) (16) CIBOROWSKI J. et CZARNOTA T. - *Przem. Chem.*; 42, 150, (1963).  
42, 238, (1963).  
42, 313, (1963).
- (17) ISKIN I.P. et DUBIL E.S. - *Zh. Prekl. Khim.*; 41, 52, (1968).
- (18) ROGINSKIJ S.Z. et SUL'C E.N. - *Ukr. Khim. Z.*; 3, 177, (1927).
- (19) CALISTRU C. et IFRIM L. - *Bul. Inst. Polit. IASI, XIV (XVIII)*,; 3, 4, (1968).
- (20) CZARNOTA T. et CELLER W. - *Przem. Chem.*; 42, 439, (1963).
- (21) WENDLANDT W.W. - *J. Chem. Educ.*; 38, 571, (1961).
- (22) REICH L. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*; 28, 1329, (1966).
- (23) SPEROS O.M. et WOODHOUSE R.L. - *J. Phys. Chem.*; 72, 2846, (1968).
- (24) SUBRAMANIAN K.S. - *B.A.R.C.*; 429, (BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE), BOMBAY, INDIA, (1969).
- (25) GRUFFAT J.J. - *D.E.A. de CHIMIE MINERALE, UNIVERSITE DE GRENOBLE, FRANCE*, (1969).
- (26) BRADLEY R.S, COLVIN J. et HUME J. - *Phil. Mag.*; 14, 1102, (1932).
- (27) LEVA M. - *Fluidization*, Mc GRAW HILL Book company, NEW YORK (1959).

- (28) ANTON J.R. - *Ph. D. Thesis, State Univ. of IOWA, (1953).*
- (29) HEERTJES P.M., de BOER H.G.J. et de HAAS VAN DORSSER A.H. - *Chem. Eng. Sci.;*  
2, 97, (1953).
- (30) HEERTJES P.M. et Mc KIBBINS S.W. - *Chem. Eng. Sci.;* 5, 161, (1956).
- (31) WALTON J.S., OLSON R.L. et LEVENSPIEL O. - *Ind. Eng. Chem.;* 44, 1474, (1952).
- (32) SATO K., SHIRAI T. et AIZAWA M. - *Papier présenté à "The Annual Meeting",*  
*Soc. Chem. Engrs. JAPAN, Mai (1950).*
- (33) VAN DEEMTER J.J., ZUYDERWEG F.J. et KLINKENBERG A. - *Chem. Eng. Sci.*  
5, 271, (1956).
- (34) DELMON B. - *Introduction à la cinétique hétérogène ; Editions Technip.*  
*Paris, (1969).*
- (35) GRUFFAT J.J. - *Communication personnelle.*

TABLEAU  
RECAPITULATIF  
DE LA BIBLIOGRAPHIE

---

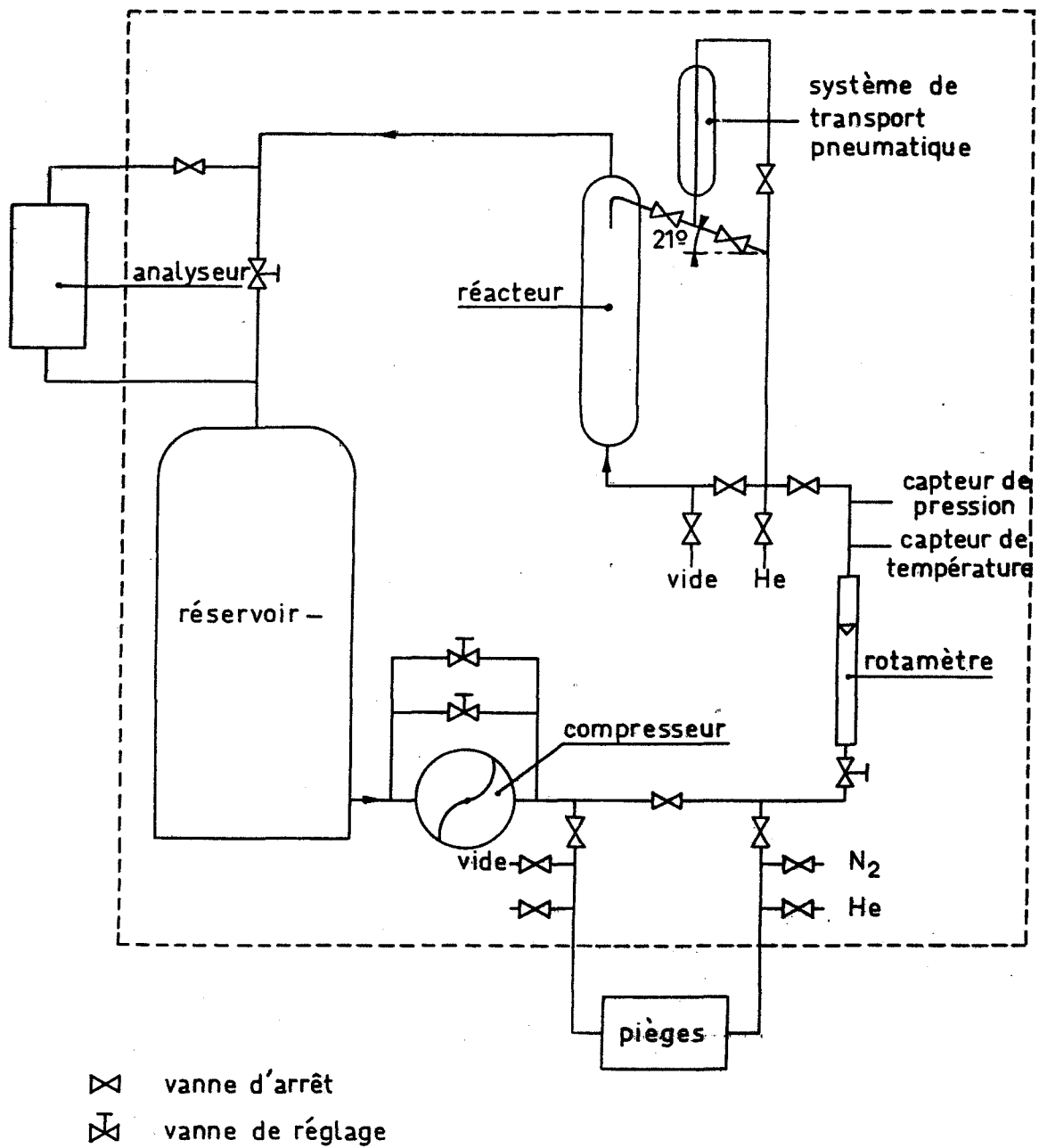


METHODES	AUTEURS	CONDITIONS OPERATOIRES	CRITIQUES	E en Kcal/mole	RESULTATS
Manométrie	CAVEN-SAND	lit fixe en système fermé	gradient de température dans le lit fixe	10,8	pression d'équilibre de $\text{NaHCO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ à différentes températures. température de décomposition $100,7^\circ\text{C}$
	JUSZKIEWICZ AWDIEJEW	lit fixe en système fermé et composition variable de la phase gazeuse			sel double
	PAVLYUCHENKO VAINSHTEIN	lit fixe en système fermé			possibilité de formation de $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 4 \text{NaHCO}_3$
A. T. G. à température constante	TSUCHIYA	système à l'atmosphère	les pressions partielles des produits $\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}$ ne sont pas fixées		<p>réaction simple : pas de composé intermédiaire.</p> <p><math>\ln(1-\lambda) = -k'_{go} t</math> (2) au début</p> <p><math>1-(1-\lambda)^{1/3} = \frac{k_i}{a_o} t</math> (1) à la fin</p>
	GRUFFAT	sous vide $10^{-3}$ torr $T \in (85-96)^\circ\text{C}$		25	<p>réaction simple : pas de composé intermédiaire. Modèle de BRADLEY COLVIN et HUME.</p> <p>germination limitative</p>
A. T. G. à température programmée	DUVAL	vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$			température de décomposition $79^\circ\text{C}$
	BUDA-JONESCU	chauffage variable			étude extensive

METHODES	AUTEURS	CONDITIONS OPERATOIRES	CRITIQUES	E en Kcal/mole	RESULTATS
A. T. G. à température programmée	ESTERBROOK	2,7°C/mn			température de décomposition 80°C
	MITKEVICH				étude extensive
	CZARNOTA-CELLER	5 à 10°C/mn et aussi D.T.G. pour comparer avec A.T.D.			réaction simple : pas de composé intermédiaire
	REICH	à l'air libre, vitesse de chauffage 3°C/mn		25	détermination de l'ordre formel de la réaction : 0,79
A. T. D.	WENDLANDT	système ouvert		20	ordre formel : 1
	CZARNOTA et CELLER	système ouvert couplage avec A.T.G. et D.T.G.		25	réaction simple
	BARRALL et ROGERS	système ouvert		71	système ouvert : réaction simple
		système fermé à pression constante		23	système fermé : formation du sel de WEGSCHEIDER: $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 3 \text{NaHCO}_3$
	REICH	système ouvert vitesse de chauffage 3,5 et 6°C/mn		22 24	ordre formel : 0,83 réaction simple

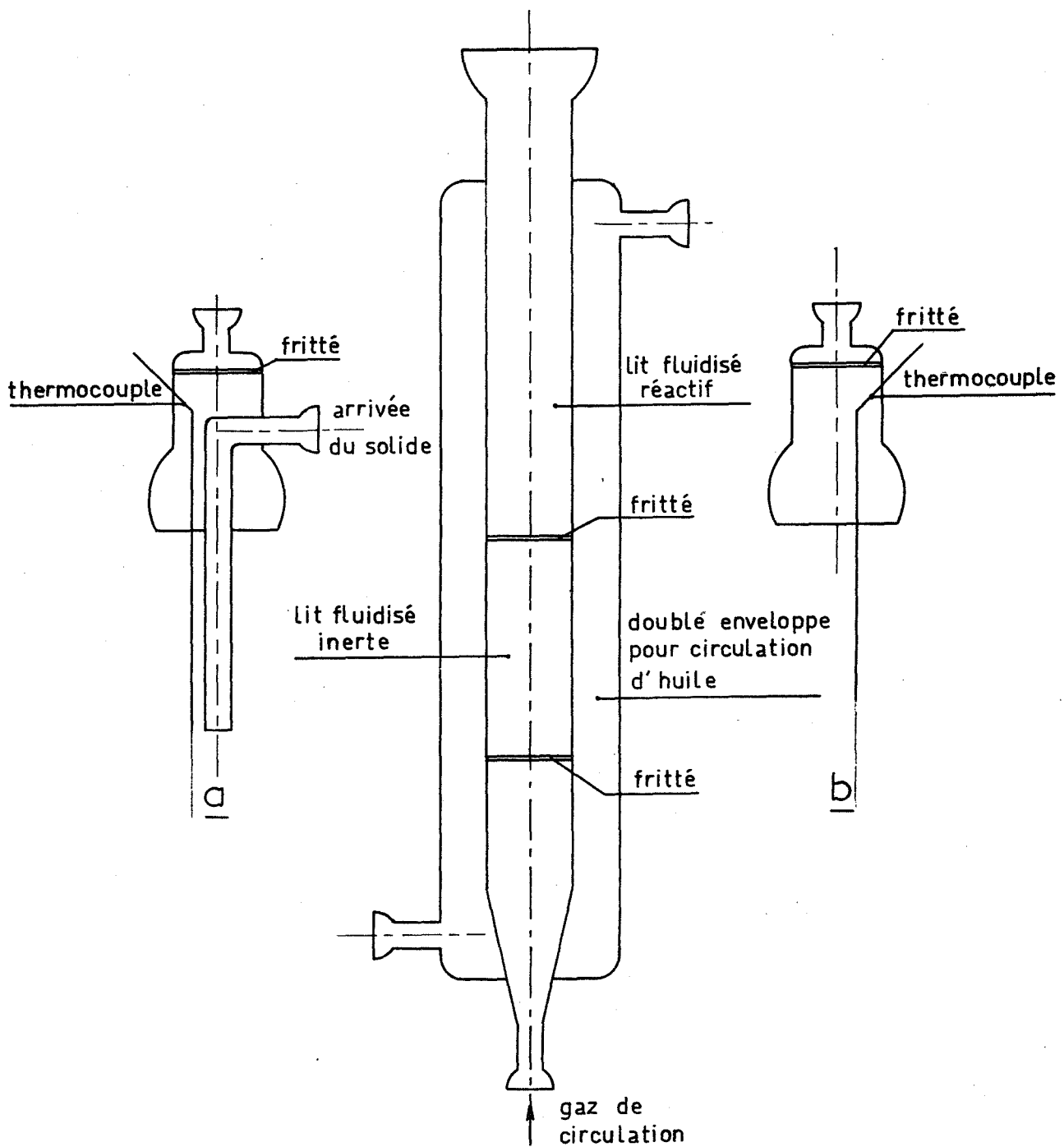
METHODES	AUTEURS	CONDITIONS OPERATOIRES	CRITIQUES	E en Kcal/mole	RESULTATS
A. T. D.	<i>SPEROS et WOODHOUSE</i>	système ouvert		22,6	réaction simple
	<i>SUBRAMANIAN</i>	système ouvert vitesse de chauffage 6 - 12 - 18 °C/mn		20 22	réaction simple
	<i>GRUFFAT</i>	sous vide : 10 <sup>-3</sup> torr			réaction simple
Réacteur à lit fluidisé	<i>CIBOROWSKI et CZARNOTA</i>	hauteur du lit fixe 350 mm T (90-140)°C gaz de fluidisation air, air + CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	T > 90°C durée de la période transitoire non négligeable  méthode de dépouillement des résultats imprécise	10,6	les lois limites de <i>MAMPÉL</i> s'appliquent sur une même courbe $\ln(1-\lambda) = -k'_{go} t$ (1) au début $1-(1-\lambda)^{1/3} = \frac{k_i}{a_o} t$ (2) à la fin
	<i>ISKIN et DUBIL</i>	idem, mais gaz de fluidisation CO <sub>2</sub>	texture du lit fluidisé perturbée par des résistances électriques	20	$1-(1-\lambda)^{1/3} = \frac{k_i}{a_o} t$ (2) réaction simple
Réacteur à lit traversé	<i>CALISTRU et IFRIM</i>	T (85-96)°C vitesse de l'air 0,39 et 1,95 cm/s - diamètre du réacteur : 36 mm	gradient de température à l'intérieur du lit fixe, pressions de CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O non négligeables et variables au cours du temps. Méthode de dépouillement des résultats, imprécise.	15,5	une réaction de surface limite le phénomène $1-(1-\lambda)^{1/3} = \frac{k_i}{a_o} t$ (2)

FIGURES



SCHEMA GENERAL DE L'INSTALLATION

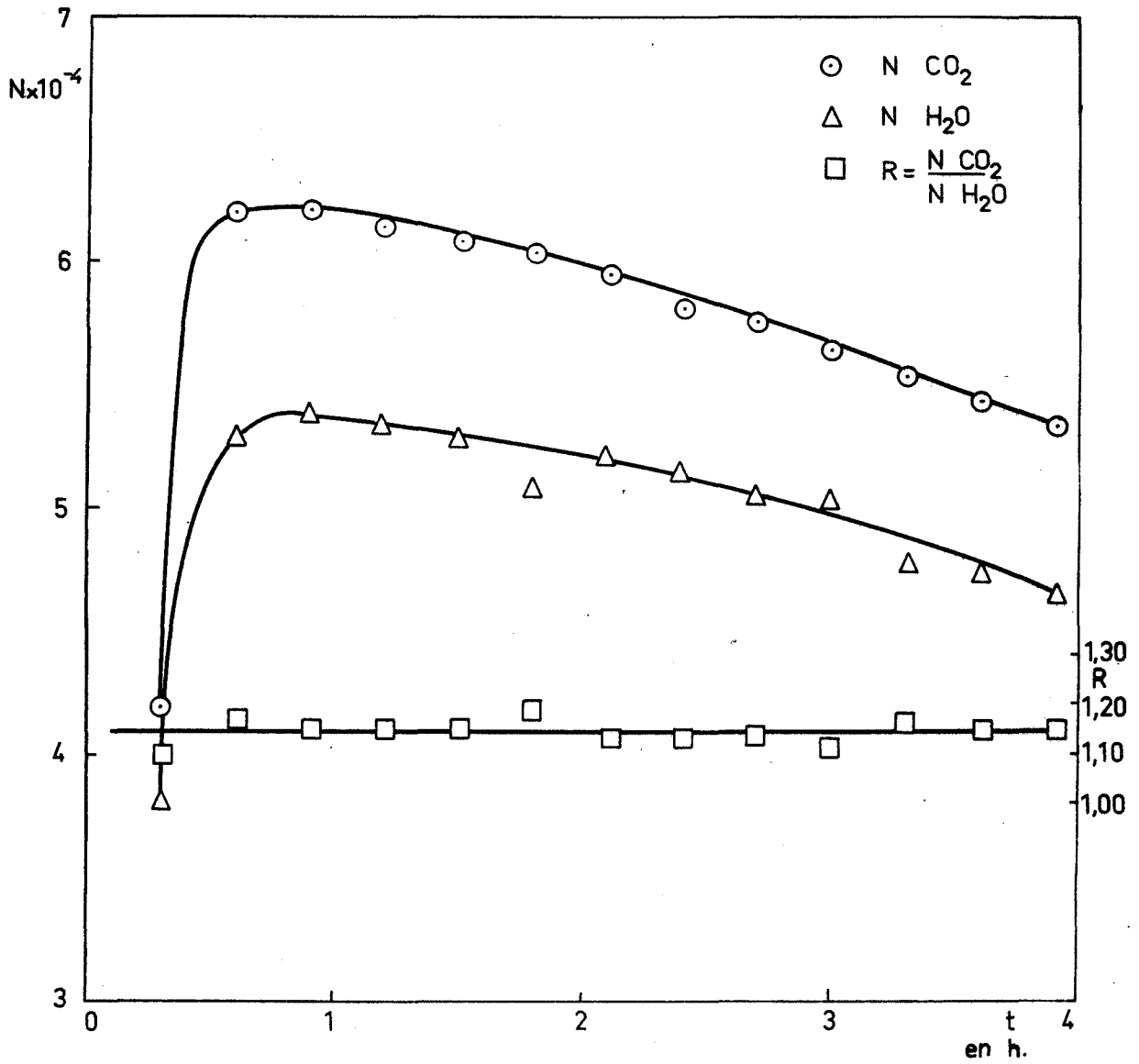
Fig. 1



LE REACTEUR

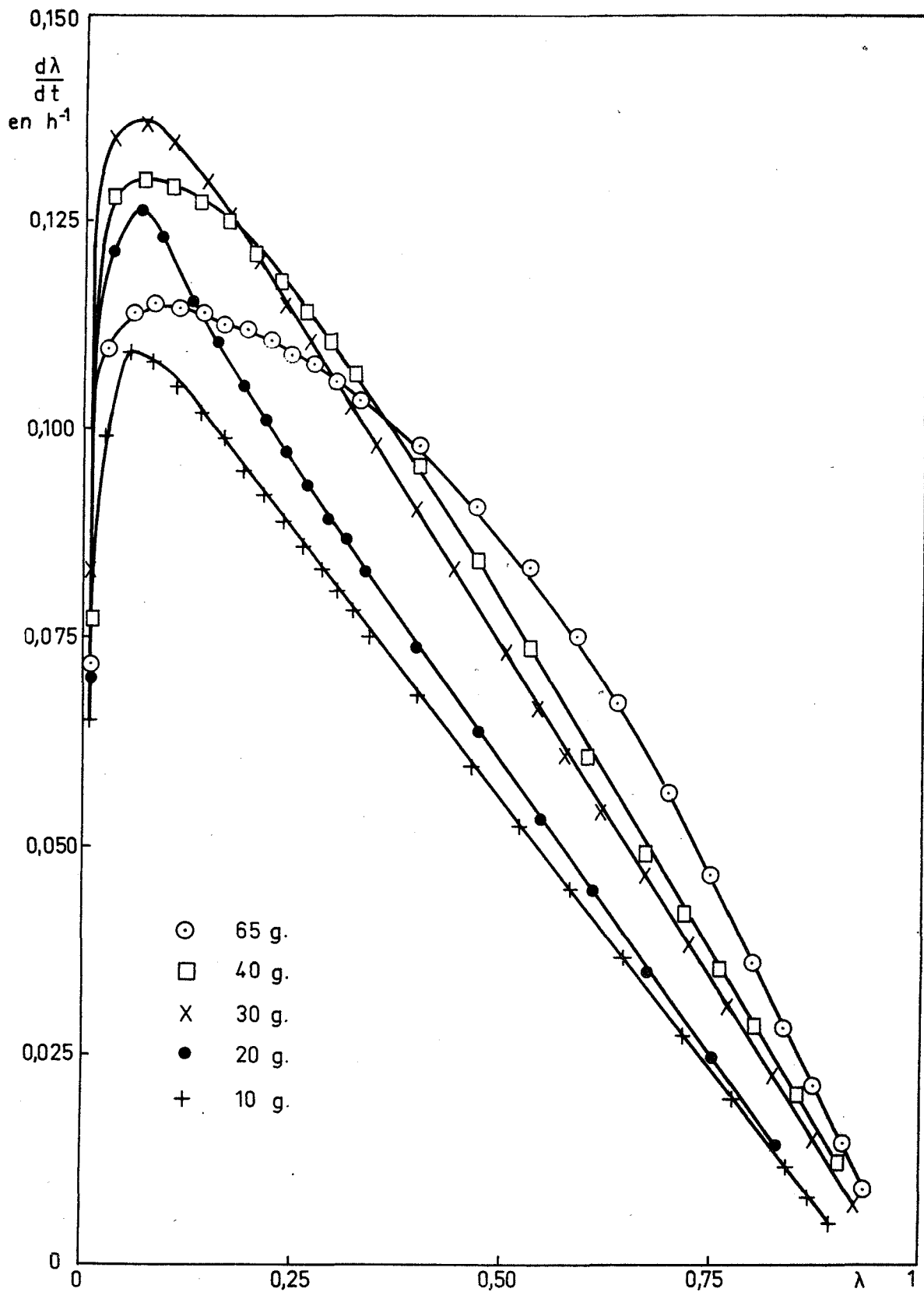
- a) tête pour chargement manuel
- b) tête pour chargement pneumatique

Fig. 2



VARIATION EN FONCTION DU TEMPS DE LA GRANDEUR NUMERIQUE  
 ISSUE DE L'INTEGRATEUR (proportionnelle à la surface du pic)

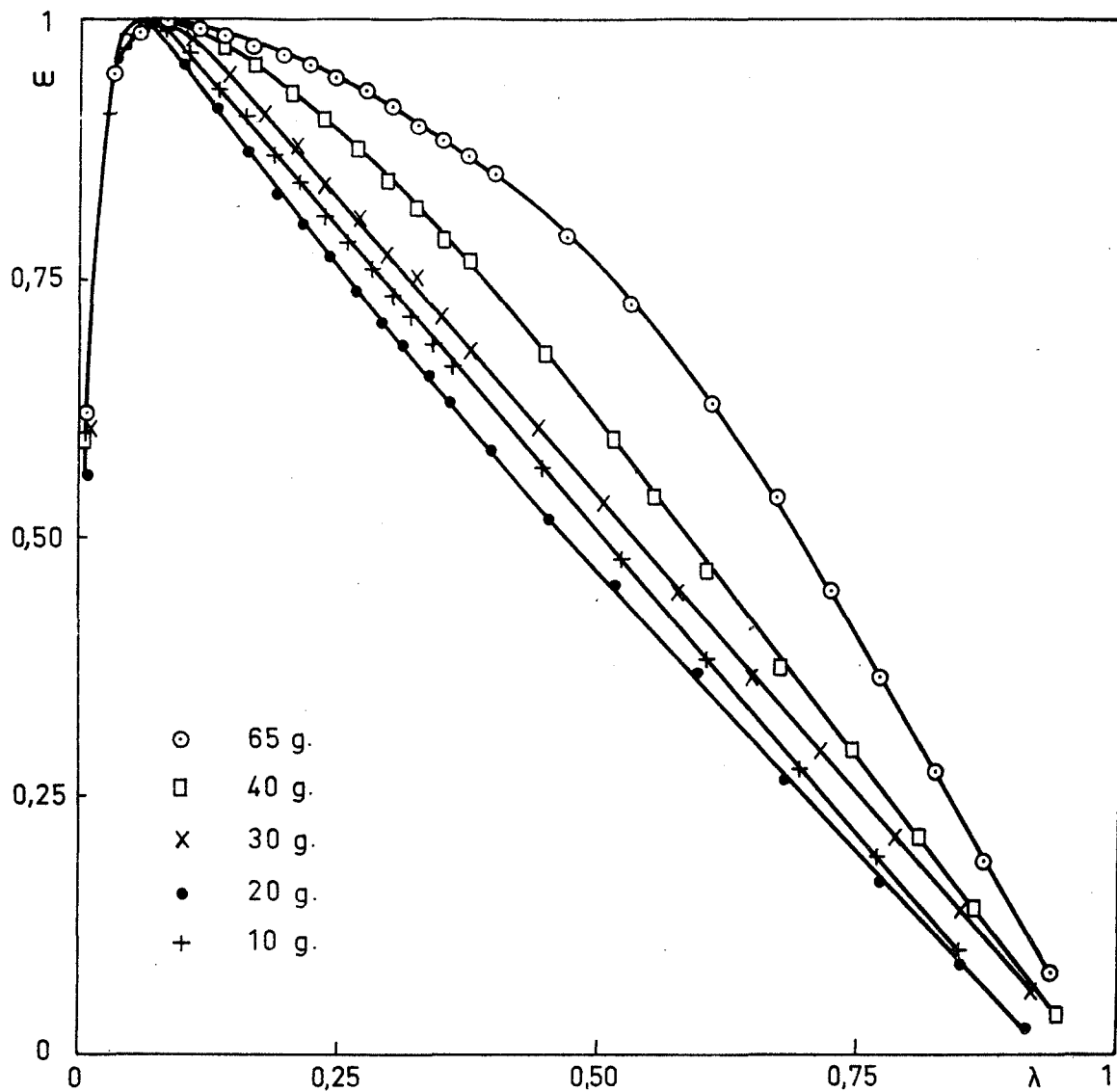
Fig. 3



VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT :  
INFLUENCE DE LA CHARGE

Conditions opératoires : débit  $3\,750\text{ cm}^3\text{ mn}^{-1}$   
granulométrie 63-100  $\mu$

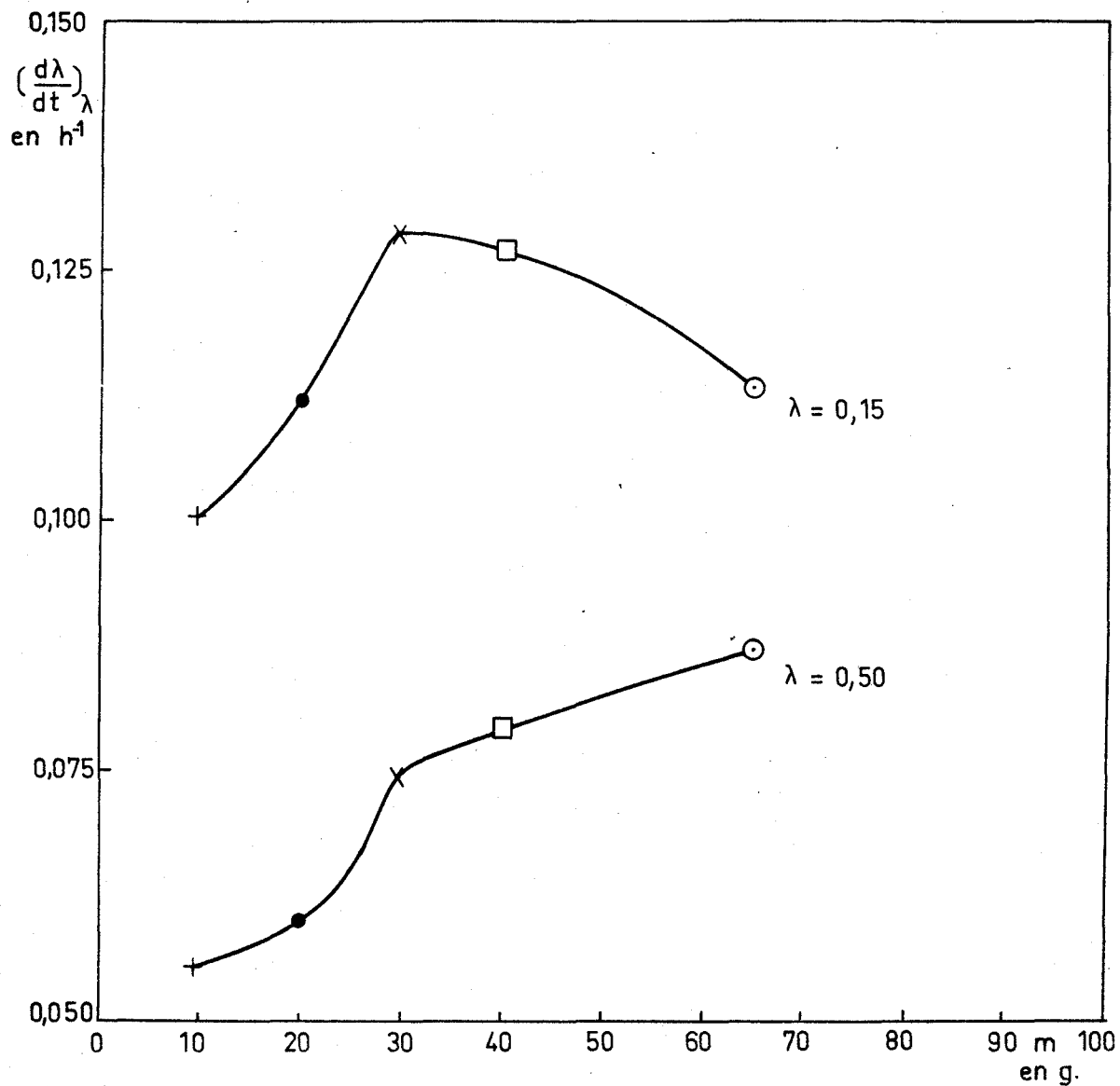




VARIATION DE LA VITESSE REDUITE  $\omega = \frac{r}{r_{MAX}}$  EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT :  
 INFLUENCE DE LA CHARGE

Conditions opératoires : débit  $3\ 750\ \text{cm}^3\ \text{mn}^{-1}$   
 granulométrie 63-100  $\mu$

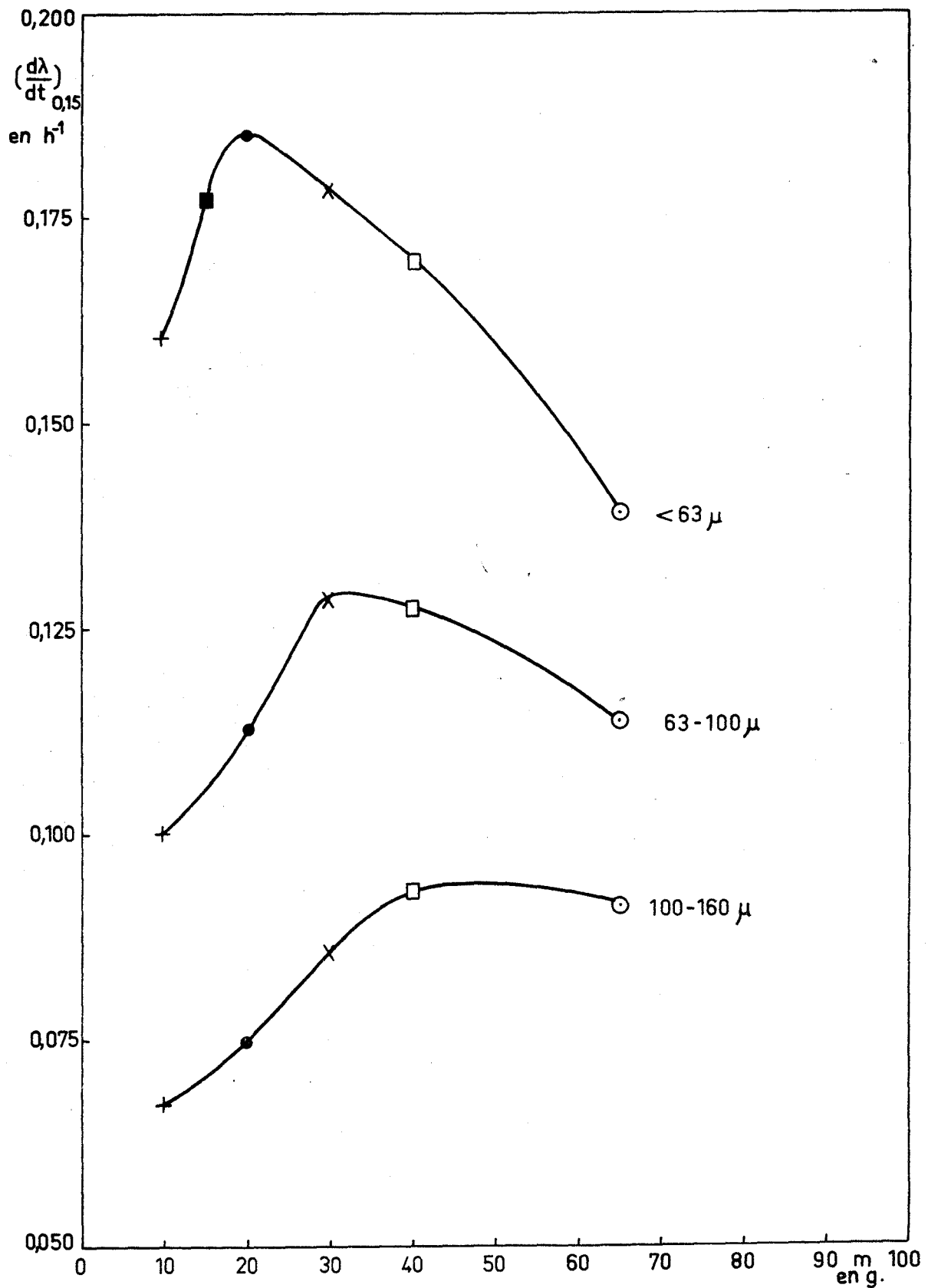
Fig. 5



VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION A DEGRE D'AVANCEMENT CONSTANT  
EN FONCTION DE LA CHARGE

Conditions opératoires : débit  $3\ 750\ cm^3\ mn^{-1}$   
granulométrie  $63-100\ \mu$

Fig. 6

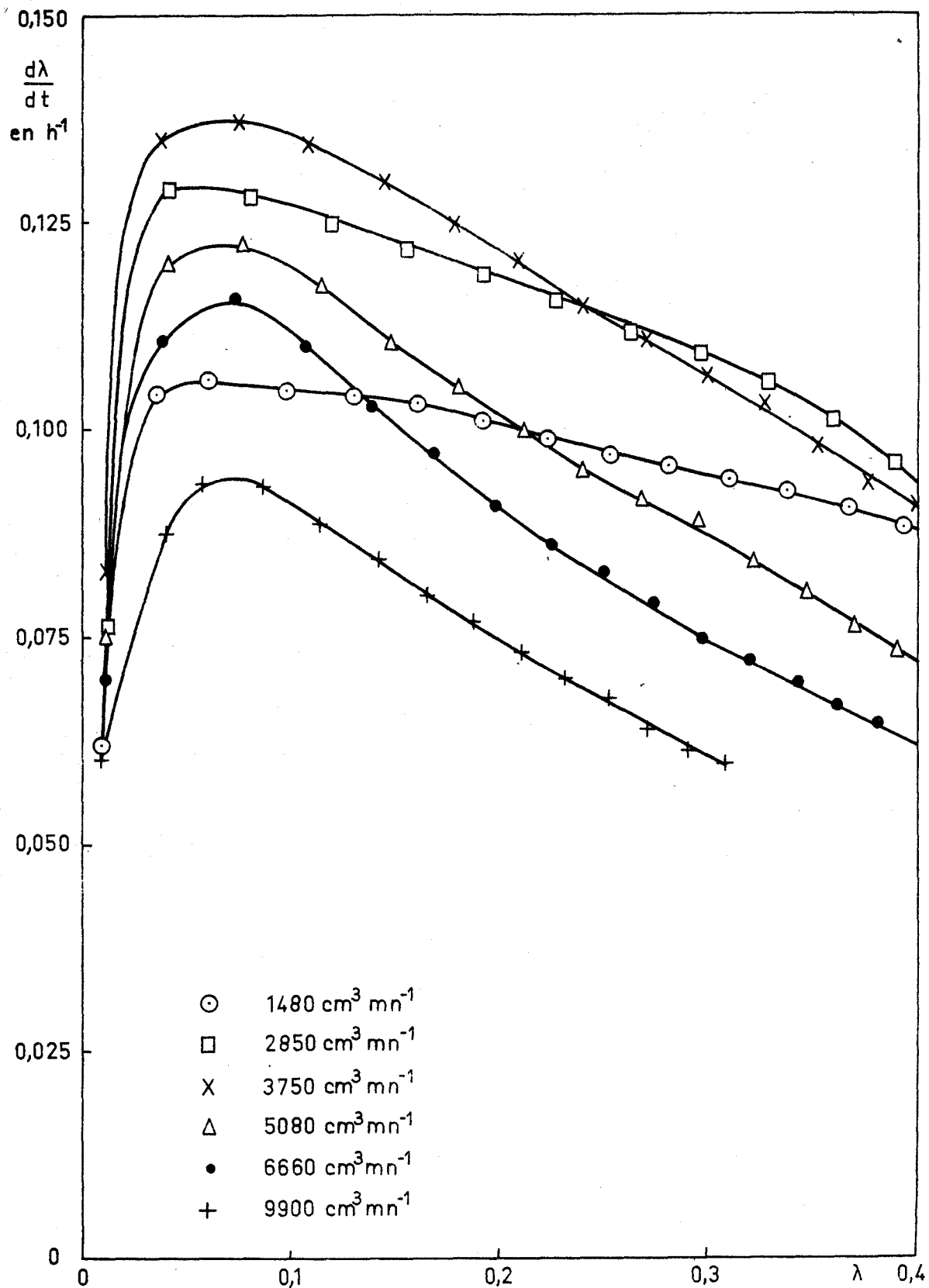


VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION A DEGRE D'AVANCEMENT CONSTANT ( $\lambda = 0,15$ )  
EN FONCTION DE LA CHARGE

INFLUENCE DE LA DIMENSION DES GRAINS

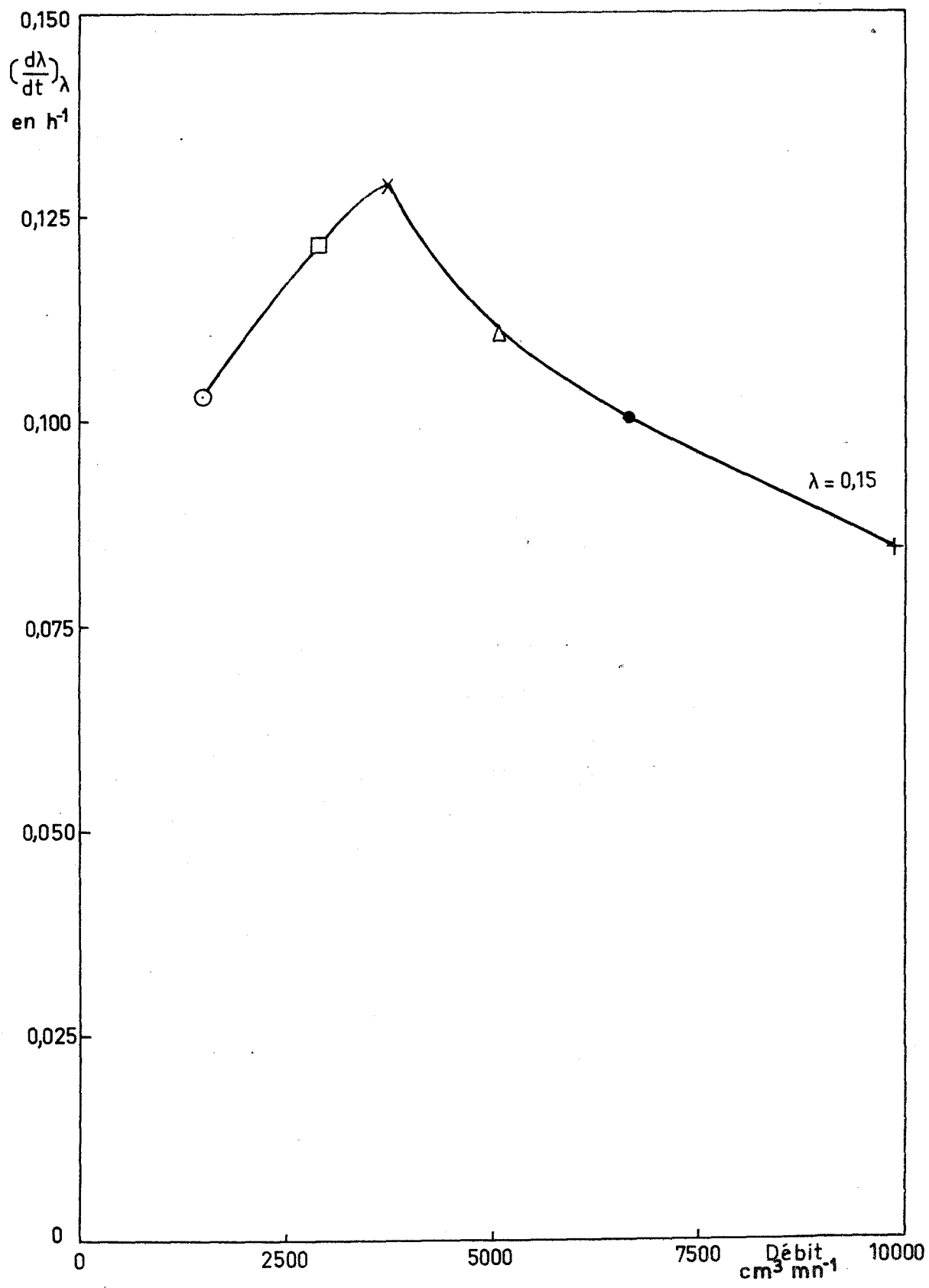
Conditions opératoires : débit  $3\ 750\ cm^3\ mn^{-1}$

Fig. 7



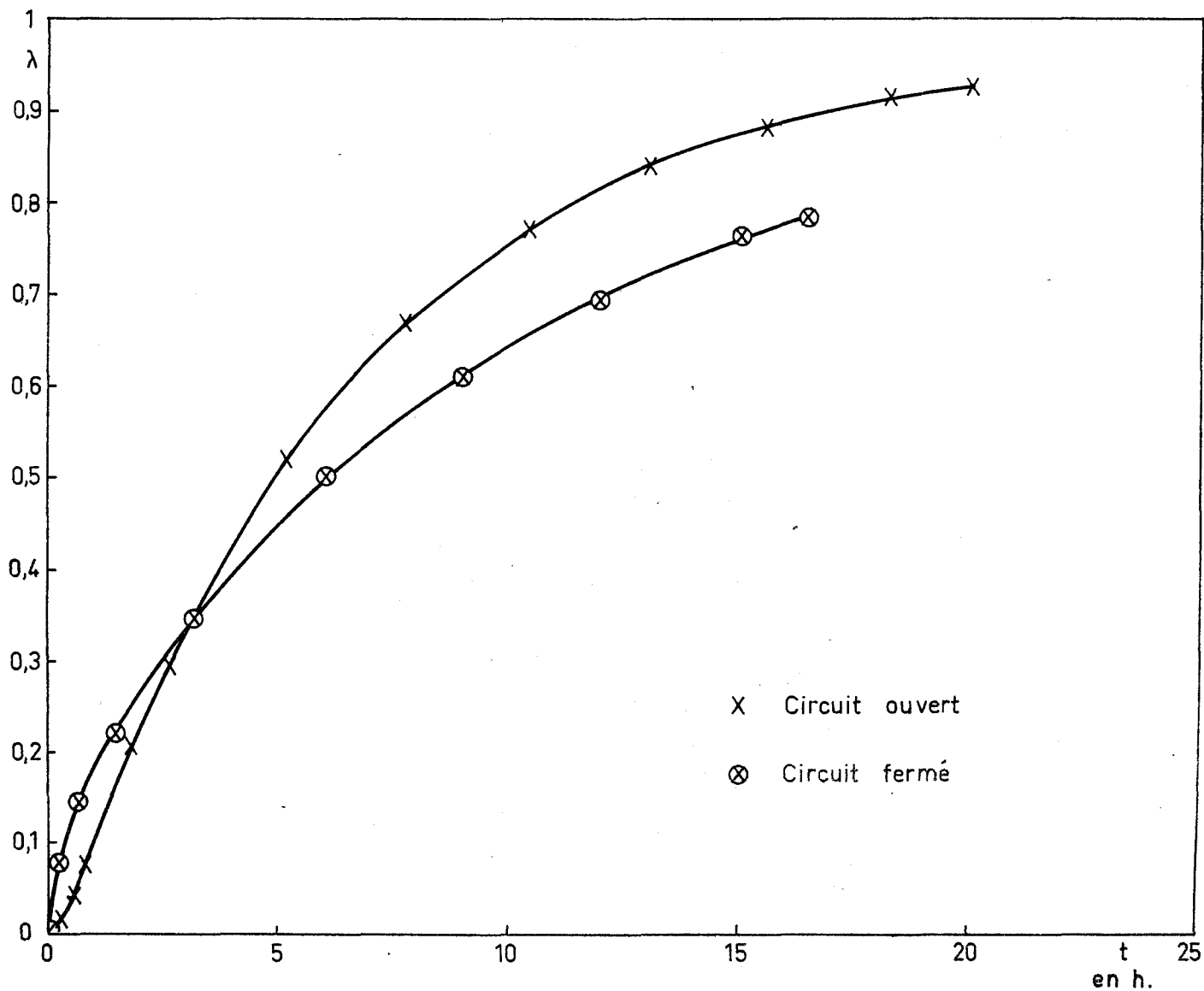
VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT :  
INFLUENCE DU DEBIT DE FLUIDISATION

Conditions opératoires : charge 30 g  
granulométrie 63-100  $\mu$



VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION A DEGRE D'AVANCEMENT CONSTANT ( $\lambda = 0,15$ )  
 EN FONCTION DU DEBIT DE FLUIDISATION  
 Conditions opératoires : charge 30 g  
 granulométrie 63-100  $\mu$

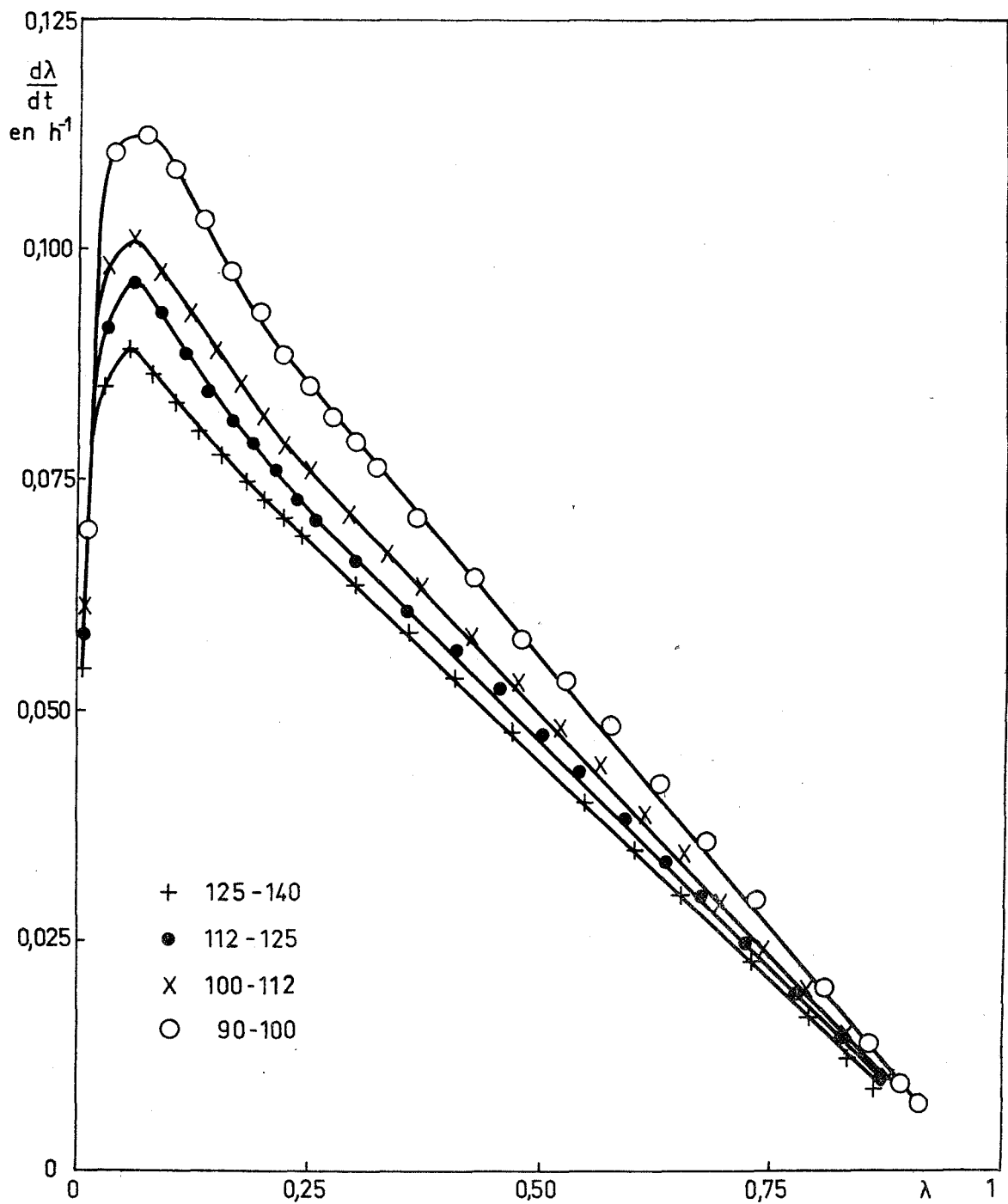
Fig. 9



VARIATION DU DEGRE D'AVANCEMENT EN FONCTION DU TEMPS  
 COMPARAISON DES DEUX MODES DE FONCTIONNEMENT DU REACTEUR :  
 CIRCUIT OUVERT OU FERME SUR LA PHASE FLUIDE

Conditions opératoires : charge 30 g  
 débit  $3\,750\text{ cm}^3\text{ mn}^{-1}$   
 granulométrie 63-100  $\mu$

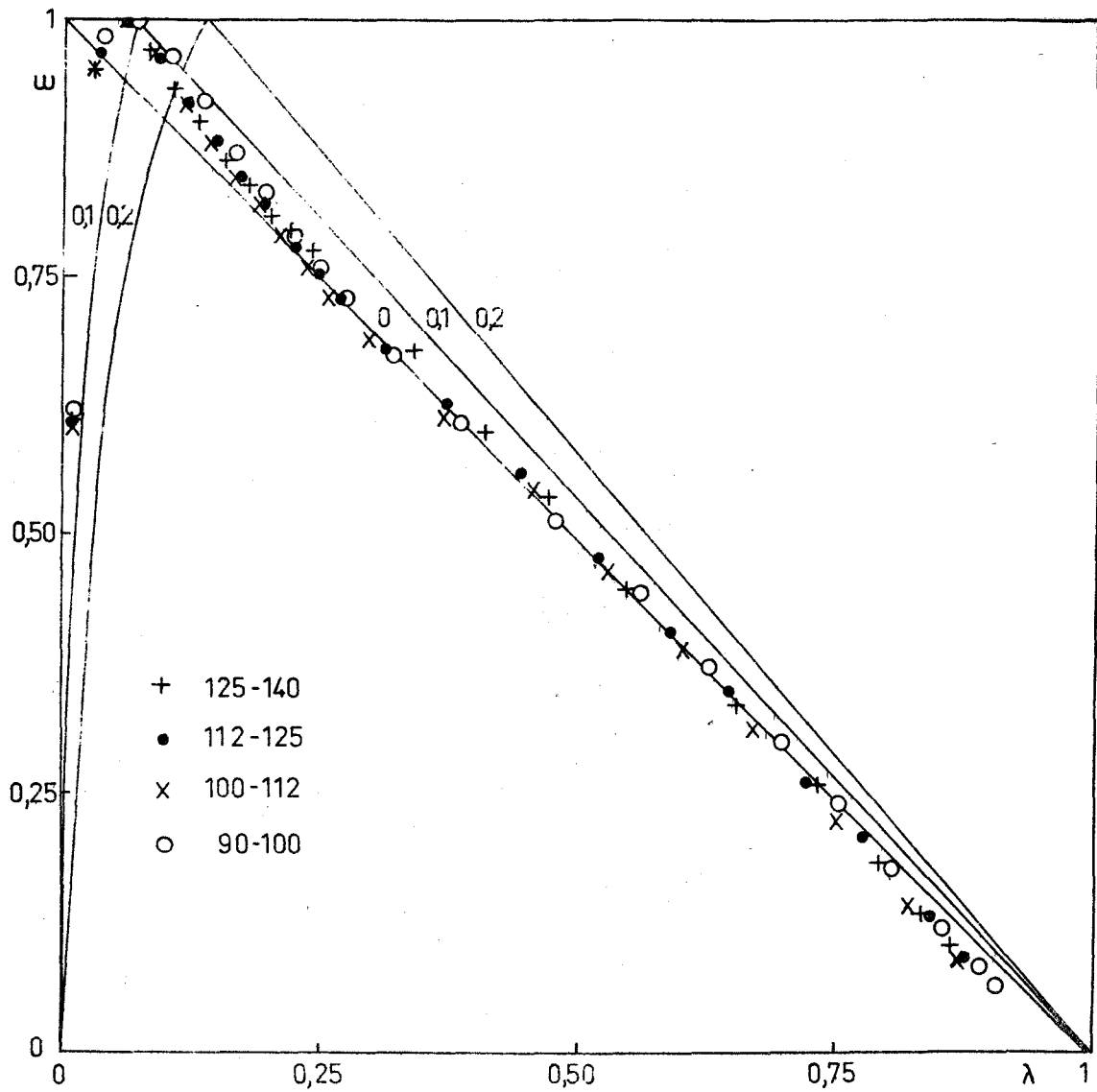
Fig. 10



VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT :  
INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

Conditions opératoires : charge 30 g  
débit 3 750  $cm^3 mn^{-1}$

Fig. 11

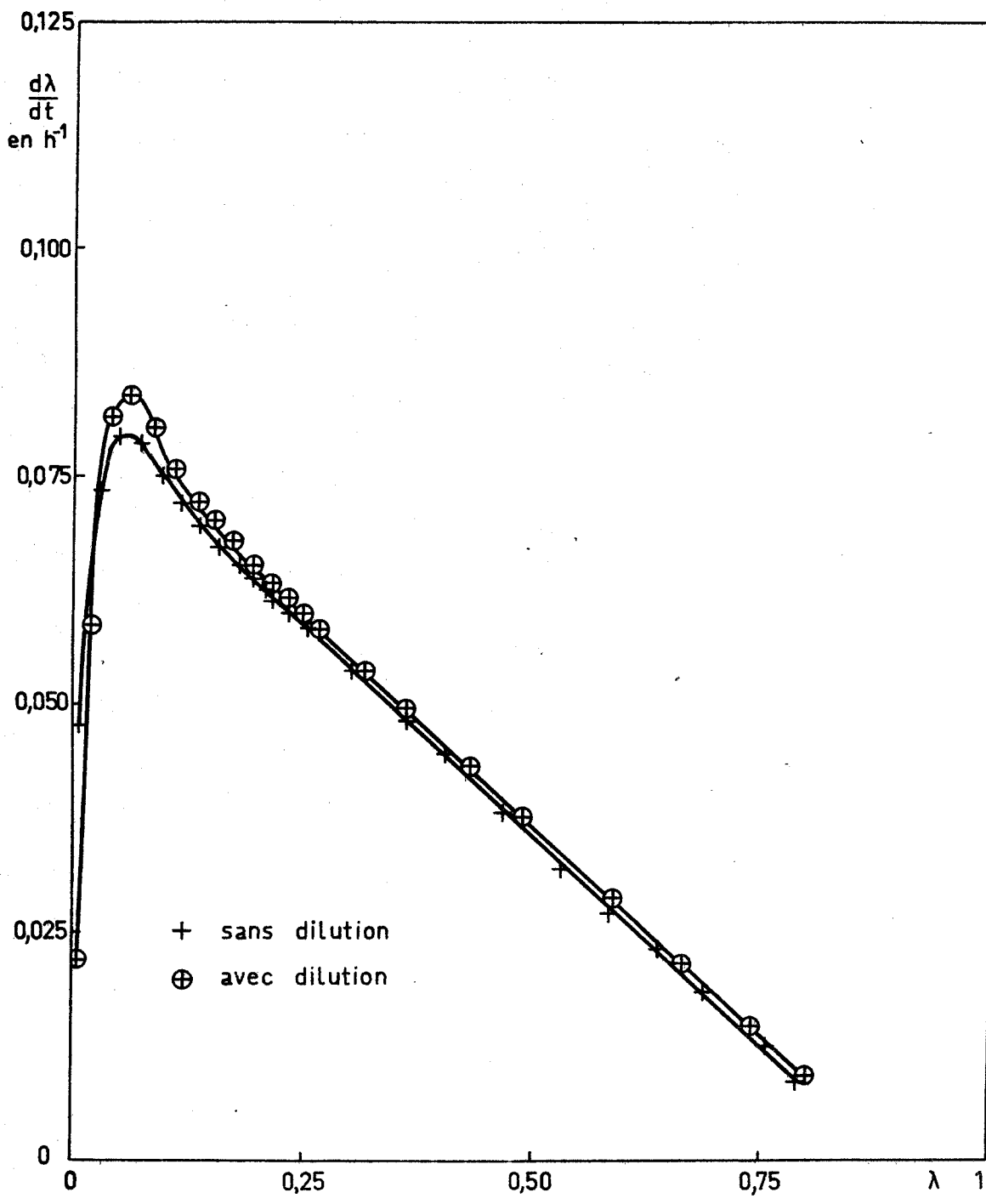


VARIATION DE LA VITESSE REDUITE  $\omega = \frac{r}{r_{MAX}}$  EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT :  
 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

Conditions opératoires : charge 30 g  
 débit 3 750 cm<sup>3</sup> mn<sup>-1</sup>

Fig. 12

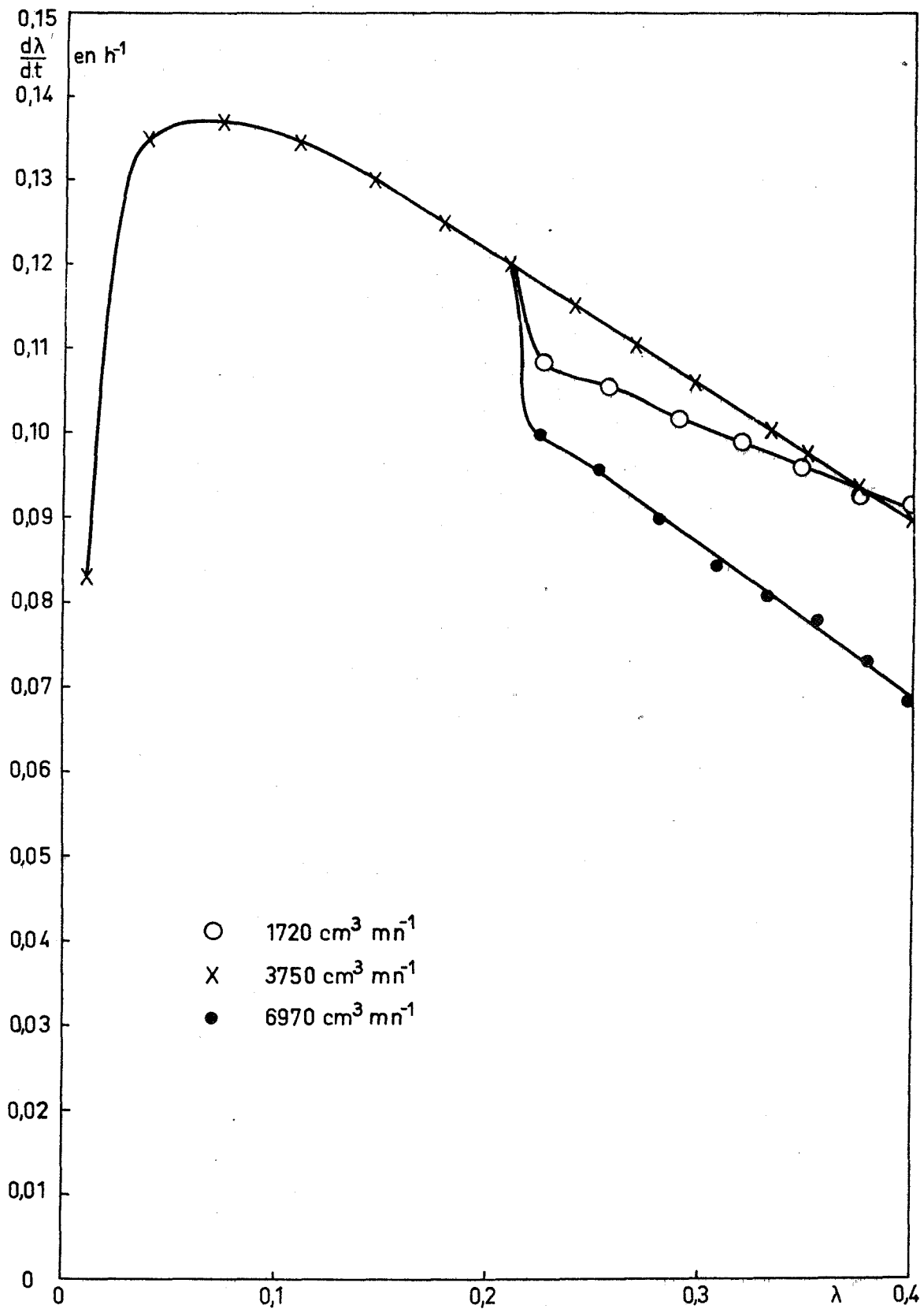




VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT :  
INFLUENCE DE LA DILUTION

Conditions opératoires : 10 g de produit seul ou dilué dans 40 g de produit inerte  
 débit : 3 750  $cm^3$  mn  
 granulométrie du produit réactif : 100-160  $\mu$   
 produit inerte : billes de verre de 100  $\mu$

Fig. 13



VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT  
 $0 < \lambda < 0,205$  germination dans des conditions normalisées

Conditions normalisées : charge : 30 g  
 débit : 3 750 cm<sup>3</sup> mn<sup>-1</sup>  
 granulométrie : 63-100 μ

$\lambda > 0,205$  influence du débit de fluidisation.

Fig. 14

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON I

Vu :

Les Membres du Jury,

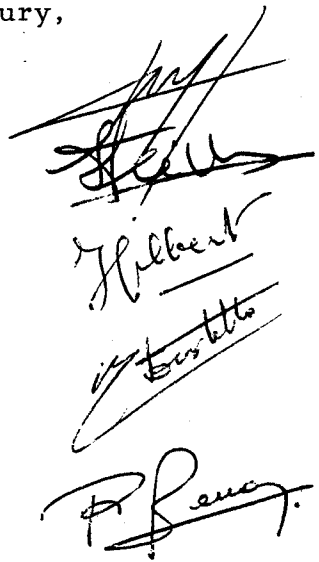
C. EYRAUD

S. TEICHNER

J. GILBERT

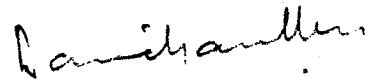
M. SOUSTELLE

R. BEN AIM



Vu et approuvé,

Le Président de l'U.E.R. de Chimie  
et Biochimie



D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 22 juin 1971

Le Président de l'Université Claude Bernard



J. BOIDIN



