

ADAPTATION D'UNE METHODE D'ANALYSE DEBITMETRIQUE AUX MESURES SOUS PRESSION DE GAZ CARBONIQUE. APPLICATION A L'ETUDE DE LA REACTION $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$ JUSQU'A 300 BAR

A. M. MARTRE et P. POUILLEN

Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire P. M. T. M. (Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux), 93206 Saint-Denis, France

(Reçu le 22 Juillet 1974)

A method based on the measurement of gas flow rate combined with DTA has been applied to the study of the reaction $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$. The construction of the experimental apparatus for the measurement of pressure and calibration are described, and results obtained with two different carbonates up to 300 bar are given.

Nous avons décrit précédemment une méthode de mesure de débit de gaz associée à l'ATD pour l'étude de réactions du type Solide 1 \rightleftharpoons Solide 2 + Gaz; le principe de la méthode, la description du dispositif expérimental, l'étalonnage de l'appareil à la pression atmosphérique pour différents gaz ont été présentés [1].

En vue de l'étude de la décomposition thermique du carbonate de cadmium sous pression de gaz carbonique, nous avons été amenés à déterminer expérimentalement la sensibilité de l'appareil en fonction de la pression et à l'améliorer par une adaptation particulière du tube débitométrique.

I. Adaptation du dispositif expérimental aux mesures sous pression de gaz carbonique

1. Thermostatisation

Lorsque la pression de gaz carbonique est inférieure à 55 bar, l'ensemble du dispositif de mesure doit être simplement maintenu à température constante qui peut être la température ambiante. Pour permettre son utilisation à des pressions supérieures, il faut élever la température de toutes les parties de l'installation qui contiennent du gaz pour éviter la liquéfaction de celui-ci. Nous avons dû réaliser une thermostatisation de tout cet appareillage à une température que nous avons choisie supérieure de quelques degrés à la température critique du gaz carbonique. Dans ces conditions, les expériences simultanées d'ATD et d'analyse débitométrique sont effectuées jusqu'à 150 bar, limite d'utilisation du débitmètre, modèle haute pression. Aux pressions plus élevées, l'ATD est effectuée seule, avec le même dispositif.

2. Variation de la sensibilité en fonction de la pression de gaz carbonique

Avant de déterminer l'évolution de la sensibilité sous pression de gaz carbonique, il convient de rappeler que l'amplitude du signal électrique délivré par le débitmètre est, à chaque instant, proportionnelle à la différence entre la température mesurée dans le tube débitométrique et la température à l'extérieur du tube, au débit de gaz et à sa chaleur molaire. Pour un gaz donné, la sensibilité sera constante dans un certain domaine de pression, dans le seul cas où la chaleur molaire du gaz et la température dans le tube restent simultanément constantes. Or, pour le gaz carbonique, ni l'une ni l'autre de ces conditions ne sont réalisées dans le domaine où sont effectuées nos expériences: pressions variant de 1 à 150 bar pour des températures dans le tube comprises entre 40 et 80°. Les variations de la chaleur molaire du gaz carbonique sont très importantes [2] par suite de la proximité du point critique. Les variations de température dans le tube ont été déterminées expérimentalement.

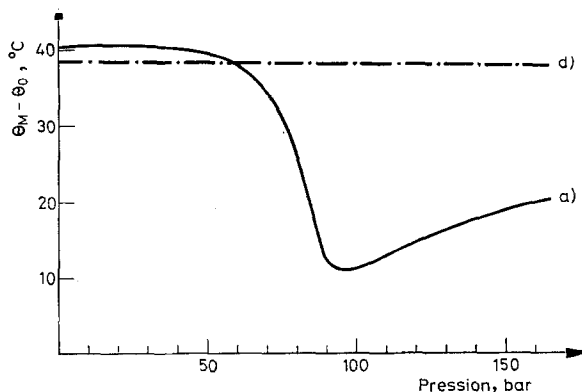


Fig. 1. Variations de la température dans le tube débitométrique en fonction de la pression de gaz carbonique: a) Tube débitométrique non modifié (diamètre intérieur 3 mm); b) avec tube additionnel (diamètres: ext. 3mm; int. 1 mm)

La courbe (a) de la figure 1 indique, en fonction de la pression de gaz carbonique, la différence entre la température maximale θ_M mesurée dans la partie centrale du tube débitométrique en l'absence de débit et la température extérieure θ_0 . Les variations correspondantes de la sensibilité sont représentées par la courbe (a) de la figure 2. Elles sont obtenues en mesurant, à chaque pression, la surface du pic produit par le passage à travers le débitmètre d'un volume connu de gaz carbonique. On voit qu'au-delà de 100 bar, la sensibilité du débitmètre reste faible si on la compare à sa valeur à la pression atmosphérique. Les mesures sont alors d'autant moins précises que l'on observe simultanément une instabilité progressive du signal, liée à l'élévation de la pression du gaz, qui ne permet pas une amplification aussi grande qu'à la pression atmosphérique.

Pour améliorer la sensibilité, sans modifier l'alimentation électrique des enroulements qui servent, rappelons-le, à la fois au chauffage du tube et à la détection du signal, nous avons cherché à réduire les transferts thermiques qui provoquent l'abaissement de la température. Les résultats relatifs à la sensibilité obtenus avec différents modèles de tubes additionnels placés à l'intérieur du tube débitométrique sont représentés, en fonction de la pression, par les courbes (b) (c) (d) de la figure 2.

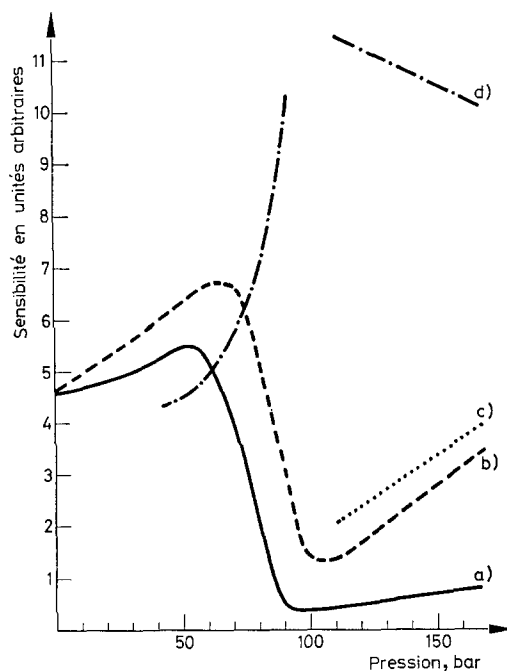


Fig. 2. Sensibilité du débitmètre sous pression de CO_2 : a) tube débitométrique non modifié (diamètre intérieur 3 mm.); b) avec tube additionnel (diamètres: ext. 2 mm; int. 1 mm); c) avec tige (diamètre 2 mm); d) avec tube additionnel (diamètres: ext. 3 mm; int. 1 mm)

Entre 60 et 100 bar, quel que soit le dispositif utilisé, nous observons toujours une variation rapide de la sensibilité, ce qui rend les mesures quantitatives moins précises. Aux pressions élevées, le meilleur résultat est obtenu en utilisant le tube qui ne laisse plus au gaz qu'un passage axial de 1 mm de diamètre, le tube initial ayant un diamètre de 3 mm. Dans ce cas, il faut également signaler que la température dans le tube reste pratiquement constante dans tout le domaine de pression, courbe (d), figure 1. Ce sont alors les variations de la chaleur molaire du gaz carbonique qui gouvernent principalement les variations de la sensibilité du débitmètre. On reconnaît d'ailleurs, sur la courbe (d) de la figure 2, l'allure générale de l'isotherme qui représente, à 75° , les variations de la chaleur molaire du gaz carbonique avec la pression.

II. Application à l'étude de la réaction $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$

Les expériences sont effectuées à pression constante, la température du four variant linéairement en fonction du temps. Nous enregistrons simultanément la température mesurée dans l'échantillon, la courbe ATD et celle correspondant au débit de gaz carbonique.

1. Choix des échantillons de carbonate

L'examen des résultats d'expériences préliminaires [3] sur des carbonates de différentes origines nous a conduit à regrouper les échantillons en notre possession en deux groupes caractéristiques. Pour représenter chacun d'eux nous avons retenu, d'une part un carbonate cristallisé obtenu au laboratoire par une méthode hydrothermale (variété 1), d'autre part un carbonate du commerce d'origine Johnson - Matthey, qualité "specpure" (variété 2). Avant l'emploi, ce dernier qui

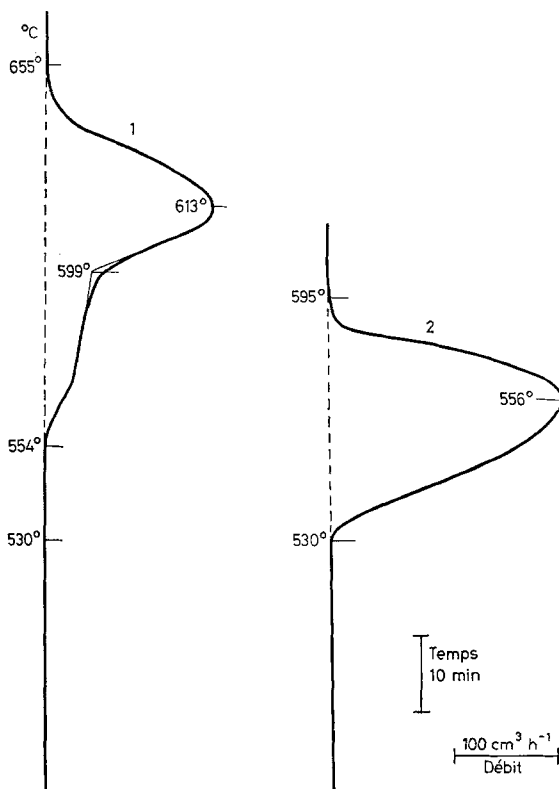


Fig. 3. Enregistrements-type d'analyse débitométrique, caractéristiques des deux variétés de carbonate de cadmium

se présente sous forme de poudre (diamètre moyen des grains inférieur au micron), est séché à l'étuve sous vide à 80°. Le carbonate cristallisé, lavé et séché, est broyé mécaniquement ou manuellement. On utilise toutes les particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 250 microns.

Deux pics de décomposition caractéristiques de chacune de ces variétés de carbonate sont reproduits figure 3. Ils ont été obtenus au cours d'un chauffage à la vitesse de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, sous une pression de gaz carbonique de 50 bar. Le tracé est celui du débit de gaz en fonction du temps. On remarque que non seulement les températures de décomposition mais aussi les cinétiques sont différentes.

2. Réaction de décarbonatation

Nous avons étudié la décomposition thermique du carbonate de cadmium, sous pression de gaz carbonique, jusqu'à 300 bar. Les températures initiales et finales de la réaction, pour l'une et l'autre variété de carbonate, au cours d'un

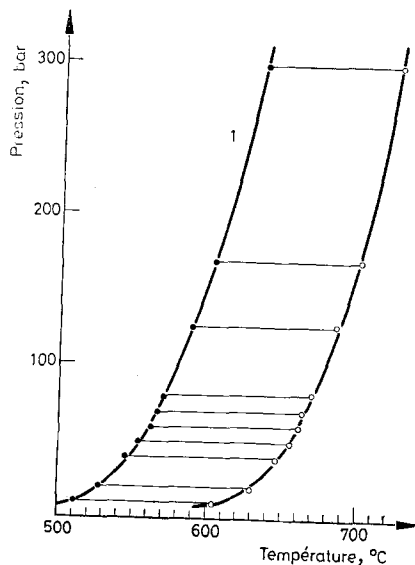


Fig. 4. Décarbonatation de CdCO₃ (variété 1)

chauffage du four à la vitesse de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ sont reportées en fonction de la pression du gaz sur les figures 4 et 5. On peut remarquer que les différences signalées à 50 bar entre les températures et entre les cinétiques de décomposition des deux variétés existent dans tout le domaine de pression exploré.

L'étalonnage du débitmètre permet de connaître la quantité de gaz carbonique dégagé au cours de chaque décomposition. Nous avons toujours trouvé que cette quantité correspondait à la transformation complète du carbonate en oxyde de cadmium et en gaz carbonique. De plus, la comparaison des courbes d'ATD

et des courbes de débit montre que l'effet thermique et le dégagement gazeux sont étroitement liés pendant toute la durée de la réaction. Au-delà de 150 bar la mesure directe du débit n'est plus possible mais la similitude des courbes d'ATD

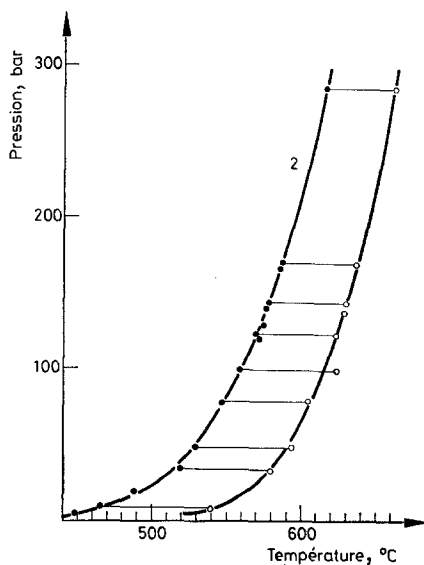


Fig. 5. Décarbonatation de CdCO₃ (variété 2)

obtenues à 150 et 300 bar, pour les deux variétés, semble bien indiquer que la seule réaction que nous avons toujours observée, dans nos conditions expérimentales, est la décomposition totale du carbonate de cadmium.

3. Réaction de recarbonatation

Si nous refroidissons, sous pression de gaz carbonique, l'oxyde provenant de la décomposition du carbonate, tout en enregistrant comme précédemment, les courbes d'ATD et les courbes de débit de gaz, nous observons généralement la recarbonatation de l'oxyde. La température initiale de la réaction, pour un refroidissement à la vitesse de $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, est représentée, figure 6, par la courbe 3 qui rend compte de tous les résultats, quelle que soit l'origine de l'échantillon; les courbes 1 et 2 rappellent sur cette même figure les températures initiales de la décomposition pour les deux variétés.

Nous devons indiquer qu'à la vitesse de refroidissement choisie, le pic de recarbonatation n'est généralement observable que pour les pressions égales ou supérieures à 20 bar. De plus, quelle que soit la pression, la recarbonatation n'est toujours que très partielle. Elle concerne, le plus souvent, moins de 25% de l'échantillon.

On peut cependant obtenir une recarbonatation plus importante en maintenant l'oxyde dans le domaine de température et de pression favorable à la formation du carbonate. L'importance de la recarbonatation est d'autant plus grande que le temps de séjour est plus long mais on note des différences notables suivant les échantillons. Ainsi, on a pu obtenir, pour certains d'entre eux, une recarbonatation de plus de 90% en quelques jours tandis que pour d'autres, elle ne dépasse pas 50% même après un temps plus long.

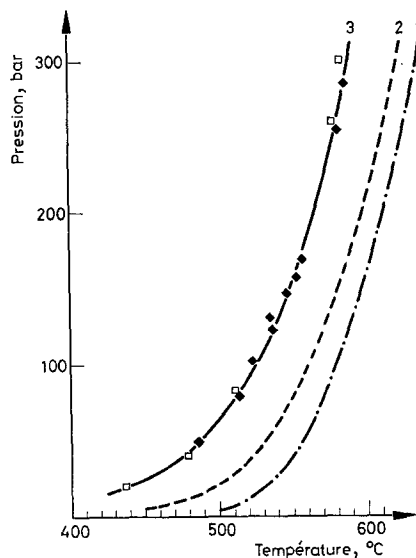


Fig. 6.: Réaction $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$. 1) Décarbonatation, variété 1. 2) Décarbonatation, variété 2. 3) Recarbonatation

L'existence des trois courbes représentées figure 6 (diagramme P, T) ne permet pas d'atteindre actuellement la température de l'équilibre $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$, la seule qui puisse conduire à une étude thermodynamique de la réaction. Des expériences complémentaires sont en cours et devraient permettre de mieux approcher les conditions d'équilibre.

III. Conclusion

Les résultats qui sont présentés montrent qu'aux pressions élevées de gaz carbonique, une amélioration notable a été apportée à la mesure des débits de gaz par une modification du tube débitmétrique.

Cette méthode de mesure associée à l'ATD a permis l'étude de la réaction $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$ sous pression de gaz carbonique jusqu'à 300 bar. Au chauffage, la décomposition du carbonate est totale tandis qu'au refroidissement,

la recarbonatation reste très partielle. Nous avons choisi des vitesses de chauffage et de refroidissement de $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$. Dans ces conditions, nous obtenons pour la décomposition des températures initiales différentes selon le carbonate choisi tandis que pour la recarbonatation, la température ne dépend que de la pression.

Bibliography

1. A. M. MARTRE, P. POUILLEN et R. AUMONT, *J. Thermal Anal.* 6 (1974) 203.
2. F. DIN, *Thermodynamic functions of gases*, Butterworth, London, 1962, Vol. I.
3. A. M. MARTRE, P. POUILLEN et R. AUMONT, *J. Thermal Anal.* 6 (1974) 5.

RÉSUMÉ — Une méthode de mesure de débit de gaz associée à l'ATD est appliquée à l'étude de la réaction $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$. Après avoir présenté une adaptation du dispositif expérimental aux mesures sous pression de gaz carbonique et l'étalonnage correspondant, on donne les résultats obtenus jusqu'à 300 bar pour deux variétés de carbonate.

ZUSAMMENFASSUNG — Eine auf Gasströmungsmessung beruhende Methode verbunden mit der DTA wurde zur Untersuchung der Reaktion $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$ herangezogen. Es wurde der Aufbau der Versuchseinrichtung zur Messung unter Druck und die Eichung beschrieben, sowie weiterhin die bis 300 bar mit zweierlei Karbonaten erhaltenen Versuchsergebnisse mitgeteilt.

Резюме — Для изучения реакции $\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$ был использован метод, основанный на измерении скорости потока газа в комбинации с ДТА. Описана конструкция и техника калибрования. Приведены результаты исследования двух различных карбонатов при давлении до 300 бар.