

ETUDES DE REACTIONS HETEROGENES EN LIT FLUIDISE

I — MISE AU POINT DU REACTEUR EN LIT FLUIDISE APPLICATION A LA DESHYDRATATION DU SULFATE DE LITHIUM A UNE MOLECULE D'EAU

M. LAMBERT, H. GAGNAIRE, B. GUILHOT et M. SOUSTELLE

*Ecole Nationale Supérieure des Mines — Centre de Chimie Physique
42023 — Saint-Etienne Cédex, France*

(Reçu le 18 Octobre 1976; sous forme révisée le 23 Février 1977)

A fluidized bed reactor was applied for studying the decomposition of solids. The reaction was followed by analysing the evolved gas with gas chromatography. The investigations showed the effect of temperature and of the initial mass on the dehydration of lithium sulphate monohydrate. In spite of some difficulties the results could be related to those obtained by the fixed bed method, i.e. by thermogravimetry.

L'utilisation des réacteurs en lit fluidisé pour l'étude des réactions hétérogènes présente de nombreux avantages sur les autres types de réacteurs, car les coefficients de transfert de chaleur et de matière sont 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 mélange quasi parfait des solides [1, 2].

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 proches des conditions rencontrées dans l'industrie [1, 2].

Le présent travail est consacré à la mise au point d'un tel réacteur et à son application à l'étude de la déshydratation du sulfate de lithium à une molécule d'eau.

Le réacteur en lit fluidisé a déjà été utilisé pour étudier des réactions de décomposition [3–5].

Dispositif expérimental (Fig 1)

Principe: Un compresseur muni d'un "by pass" fait circuler le gaz de fluidisation dans un circuit étanche. Ceci permet d'utiliser dans des conditions économiquement acceptables un gaz inerte et très pur: l'hélium N48. Les réactions sont conduites de manière isotherme. L'analyse du gaz émanant du réacteur par chromatographie automatique en phase gazeuse permet de suivre l'évolution des réactions — les gaz produits par la réaction sont éliminés par des «pièges» adéquats.

Description: La circulation du fluide est assurée par un compresseur à membrane métallique. Le dispositif de réglage et de contrôle du débit comprend :

- les vannes V_1 , V_2 du "by pass" et les vannes V_3 et V_6 du circuit principal;
- un rotamètre;
- un thermocouple cuivre-constantan et un manomètre type Bourdon.

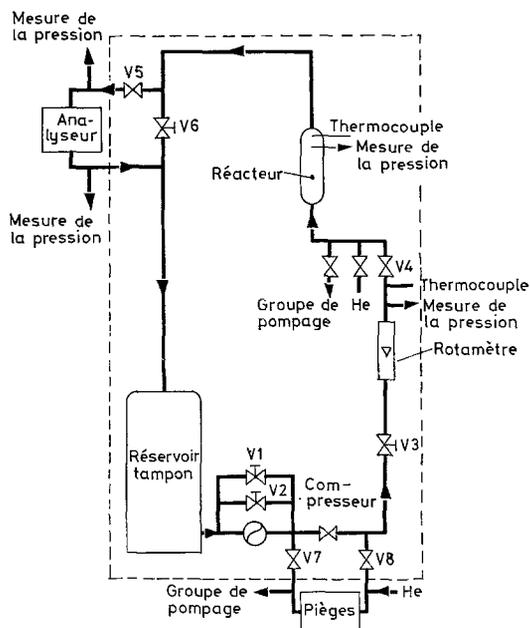


Fig. 1. Schéma général de l'installation

Les condensations de vapeur d'eau et les fluctuations de débit sont évitées au moyen :

- d'une enceinte thermorégulée dans laquelle est placé le circuit principal;
- d'un réservoir tampon qui stabilise l'aspiration du compresseur.

Le réacteur (Fig. 2) est réalisé en verre Pyrex. Il comporte essentiellement :

- un tube laboratoire dont le diamètre est de 4 cm. Deux plaques en verre fritté collées perpendiculairement à une génératrice du tube dispersent le gaz de fluidisation. Des billes de verre Pyrex, placées entre ces deux grilles constituent un lit fluidisé inerte;
- un échangeur tubulaire à co-courant qui ceinture le tube laboratoire. Celui-ci est parcouru par une huile silicone mise en circulation par une pompe thermostatique.

La tête du réacteur (Fig. 2) comprend :

- un thermocouple cuivre-constantan non protégé. La température moyenne du lit fluidisé est enregistrée sur un potentiomètre à 2 voies;
- une plaque poreuse qui peut arrêter les fines particules entraînées par le courant gazeux.

La pression statique du gaz est mesurée à la sortie du réacteur. La portion du circuit comprenant le réacteur peut être isolée du reste de l'installation par les vannes V_4 , V_5 , V_6 et reliée à un groupe de pompage à vide.

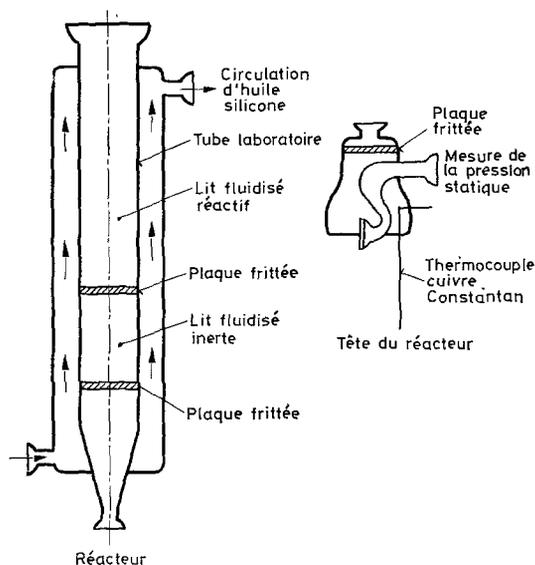


Fig. 2. Réacteur

Le dispositif prévu pour éliminer les gaz produits par la réaction se compose :

- de deux échangeurs cryogéniques, l'un à carboglace, l'autre à azote liquide;
- d'un lit fixe de tamis moléculaires 4 Å plongé dans de l'azote liquide.

Ce dispositif est isolé du reste de l'installation par les vannes V_7 et V_8 lors de la régénération des tamis moléculaires.

La composition d'un mélange gazeux émanant du réacteur est déterminée au moyen d'un chromatographe en phase vapeur. Le gaz vecteur choisi est également l'hélium N48.

Le prélèvement des gaz sur le circuit d'analyse est effectué au moyen d'un dispositif composé principalement :

- d'un programmeur pour échantillonnage réglable de 0 à 30 minutes;
- d'une vanne d'échantillonnage commandée par un système pneumatique associé au programmeur.

L'analyse du chromatogramme est effectuée automatiquement par :

- un intégrateur numérique muni d'un dispositif de correction de ligne de

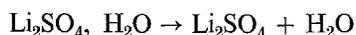
base qui transcrit le signal du détecteur en une grandeur N proportionnelle à la surface du pic;

– et une temporisation électronique qui remet à zéro la mémoire de l'intégrateur à chaque prélèvement gazeux.

Les résultats expérimentaux se présentent sous forme d'une suite de nombres N . L'intervalle de temps séparant deux nombres successifs correspond à la durée de l'analyse du mélange gazeux. Cet intervalle de temps est court devant la durée des expériences. Nous traitons par conséquent cette suite de nombres comme une fonction continue du temps: $N(t)$.

Déshydratation du sulfate de lithium à une molécule d'eau

La déshydratation du sulfate de lithium à une molécule d'eau conduit au sulfate anhydre suivant la réaction:



Il n'existe aucun hydrate intermédiaire [6–12].

Des travaux antérieurs effectués par thermogravimétrie [11] montrent que le sulfate hydraté perd une mole d'eau par mole de solide.

Traitement des fonctions $N(t)$

Relions la fonction $N(t)$ définie précédemment au degré d'avancement λ de la réaction.

$v = \frac{d\lambda}{dt}$ représente la vitesse de décomposition du sulfate de lithium à une molécule d'eau ou la vitesse d'apparition de la vapeur d'eau.

Le bilan global de matière sur la phase fluide s'écrit:

$Q' = Q + Q'y$ où Q et Q' sont respectivement les débits molaires d'hélium pur à l'entrée du réacteur et de mélange gazeux à la sortie du réacteur, y le titre molaire en vapeur d'eau dans le mélange.

La production de vapeur d'eau pendant l'unité de temps s'écrit:

$Q'y = n_0 \frac{d\lambda}{dt}$ où n_0 représente le nombre initial de moles de solide.

$$\text{D'où: } \frac{d\lambda}{dt} = \frac{Qy}{n_0(1-y)}$$

les conditions opératoires sont telles que $y \ll 1$. D'autre part dans le domaine des titres mesurés en vapeur d'eau, la relation entre N et y est linéaire ($N = Ky$).

$$\text{En définitive, } \frac{d\lambda}{dt} = \frac{QN}{Kn_0}$$

$$\text{d'où } \lambda(t) = \frac{Q}{Kn_0} \int_0^t N dt$$

Si t_f représente l'instant final de la réaction ($\lambda = 1$)

$$\frac{Q}{Kn_0} \int_0^{t_f} N dt = 1$$

$$\text{d'où } \lambda(t) = \frac{\int_0^t N dt}{\int_0^{t_f} N dt} \text{ et } v = \frac{d\lambda}{dt} = \frac{N}{\int_0^{t_f} N dt}.$$

Le titre molaire y peut s'écrire:

$$y = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_t} \text{ où } P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ et } P_t \text{ représentent respectivement la pression de vapeur}$$

d'eau et la pression totale à la sortie du réacteur.

L'égalité suivante:

$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_0}{Q} P_t \frac{d\lambda}{dt}$ permet de calculer à chaque instant la pression de vapeur d'eau à la sortie du réacteur. $P_{\text{H}_2\text{O}}$ varie au cours de la réaction.

Résultats expérimentaux

Pour l'ensemble des résultats expérimentaux nous avons utilisé un produit Merck cristallisé. Nous avons étudié l'influence de la température et de la masse initiale de solide.

— Influence de la température

Wattle-Marion et al. [12–14] montrent en opérant par thermogravimétrie que la vitesse de propagation interfaciale de la déshydratation du sulfate de lithium hydraté est réglée par le couplage des flux de masse et de chaleur, pour des températures variant de 50 à 86° et sous des pressions de vapeur d'eau inférieures à 4 torr.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

- granulométrie 80–100 μm
- débit de fluidisation 0.27 mol mn^{-1}
- masse initiale: 30 grammes
- températures du réacteur: 71 et 76°.

Les courbes $\lambda(t)$ (Fig. 3) possèdent l'allure d'une sigmoïde. La figure 4 montre que les courbes $v(t)$ présentent un léger changement de pente en fin de réaction.

Bien qu'il soit difficile de relier les expériences effectuées à l'aide d'un réacteur en lit fluidisé et les résultats obtenus par thermogravimétrie, il est possible que l'accident obtenu sur les courbes $v(t)$ soit une conséquence de l'effet "Smith Topley" observé pour ces températures de déshydratation.

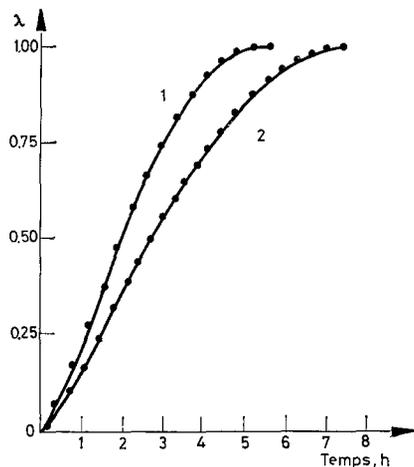


Fig. 3. Courbes λ - t . Influence de la température. 1: $T = 76^\circ$; 2: $T = 71^\circ$; $m = 30$ g (80–100 μm); $Q = 0.27$ mole/min

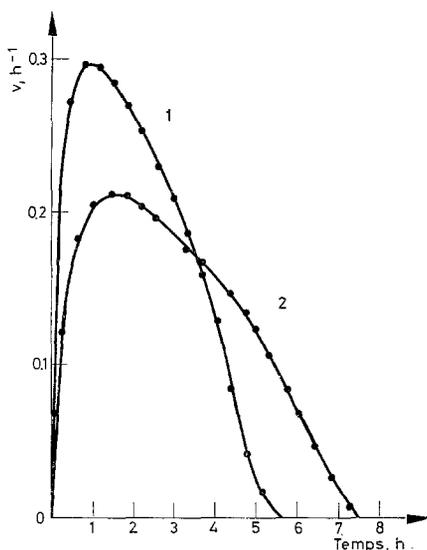


Fig. 4. Courbes v - t . Influence de la température. 1: $T = 76^\circ$; 2: $T = 71^\circ$

– *Influence de la masse initiale de produit*

La pression de vapeur d'eau est fonction de la masse initiale de produit. Les conditions opératoires sont les suivantes:

- granulométrie: 160–200 μm
- débit de fluidisation: 0.30 mol. mn^{-1}
- température du réacteur 76°.

L'analyse des courbes $P_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ obtenues (Fig. 5) montre que:

- la décroissance après le maximum est quasiment linéaire sur les courbes 1, 2 et 3;
- les courbes 4 et 5 présentent une variation de pente après le maximum.

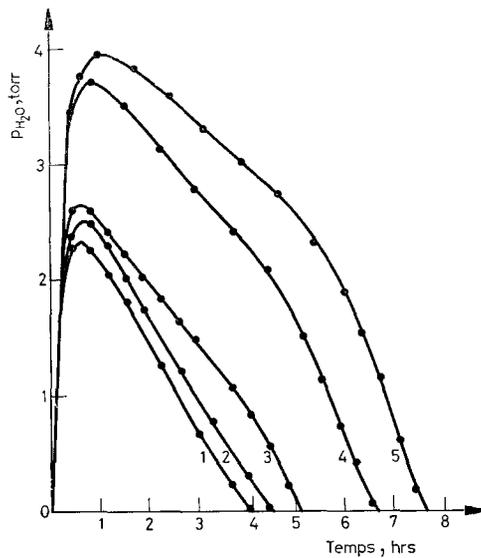


Fig. 5. Courbes $P_{\text{H}_2\text{O}}-t$. Influence de la masse. 1: 10 g, 2: 12 g, 3: 15 g, 4: 30 g, 5: 40 g

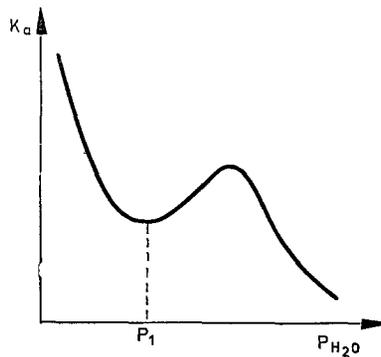


Fig. 6. Allure de la courbe $k_a - P_{\text{H}_2\text{O}}$ d'après [12]

Ces résultats peuvent s'interpréter de la manière suivante :

L'allure de la courbe $v(P_{H_2O})$ obtenue par Watelle-Marion est représentée sur la figure 6. Lors de nos expériences 1, 2 et 3 la masse initiale de produit est suffisamment faible pour que la pression de vapeur d'eau dépasse peu la pression P_1 repérée sur la figure 6. Dans ce domaine, la courbe $v(P_{H_2O})$ est monotone, décroissante. Nos courbes correspondantes ne présentent aucun accident.

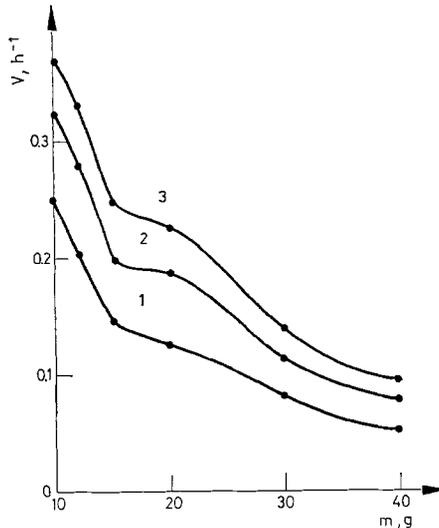


Fig. 7. Courbes $v - m$. 1: $\lambda = 0.60$, 2: 0.40 , 3: 0.20

Si nous augmentons la masse initiale, la pression maximale à l'intérieur du réacteur peut dépasser la valeur P_1 . Dans ce domaine, la fonction $v(P_{H_2O})$ possède un ou deux extremum. Ceci se traduit sur nos courbes par un changement de pente.

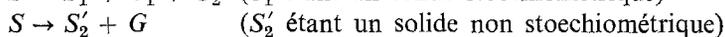
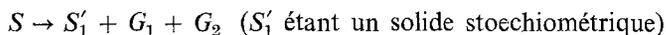
Nous avons tracé sur la figure 7 les fonctions $v(m)$ pour divers degrés d'avancement de la réaction, m représente la masse initiale de produit. Ces courbes possèdent un pseudo palier pour les masses comprises entre 15 et 20 grammes. Ces valeurs marquent la limite entre les deux types de courbes $P_{H_2O}(t)$ rencontrées précédemment.

Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer qu'il est possible de suivre une réaction de décomposition à l'aide d'un réacteur en lit fluidisé. Cependant, dans ces conditions, la réaction ne peut être conduite de manière isobare (fig. 5), ce qui rend délicate une détermination précise des paramètres cinétiques. Nos résultats semblent cependant en bon accord avec ceux obtenus en lit fixe.

La méthode peut donc être envisagée pour le transfert des résultats de laboratoire obtenus en lits fixes sur de petites quantités d'échantillons au traitement industriel de masses plus importantes de produits.

Dans une note ultérieure, nous présenterons les résultats obtenus à l'aide de cette technique pour des réactions de décomposition de solide du type:



G , G_1 et G_2 désignant des gaz.

Bibliographie

1. J. F. DAVIDSON et D. HARRISON, *Fluised Particules*, Cambridge University Press, 1963.
2. D. KUNII et D. LEVENSPIEL, *Fluidization Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1969.
3. C. LITEANU, F. MARGINEANU et P. KROBL, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 119.
4. P. KROBL, F. MARGINEANU et C. LITEANU, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 267.
5. F. MARGINEANU, P. KROBL et C. LITEANU, *J. Thermal Anal.*, 4 (1972) 53.
6. WYROUBOFF, *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, 13 (1890) 256.
7. DIEHL, *Liebigs Ann.*, 121 (1862) 97.
8. AKERLOF, *J. Ann. Chem. Soc.*, 48 (1926) 1160.
9. P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Masson, Paris, 2 (1966) 86.
10. V. G. VASIL'EV, Z. V. ERSHOVA, O. N., VIKINA et N. T. CHEBORATEV, *Zh. Neorgan. Khim.*, 16 (1971) 2323.
11. G. THOMAS, Thèse de doctorat d'état, Grenoble, 1972.
12. G. BERTRAND, M. LALLEMANT et G. WATELLE-MARION, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974), 1303.
13. M. L. SMITH et B. TOPLEY, *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A* 13 (1931) 224.
14. G. WATELLE-MARION, M. LALLEMANT et G. BERTRAND, *Conférence de Thermocinétique*, Cadarache, Mars 1976.

RÉSUMÉ — Un réacteur en lit fluidisé a été mis au point pour étudier les décompositions solides. La réaction est suivie par analyse des gaz émis par chromatographie en phase gazeuse. Cette étude montre l'influence de la température et de la masse initiale de produit sur la déshydratation du sulfate de lithium à une molécule d'eau. Malgré certaines difficultés, nos résultats peuvent être reliés à des études effectuées en lit fixe (ATG).

ZUSAMMENFASSUNG — Ein Fluidbettreaktor wurde zur Untersuchung der Zersetzung von Festkörpern eingesetzt. Die Reaktion wird durch Analyse der emittierten Gase mittels Gaschromatographie verfolgt. Diese Untersuchung zeigt den Einfluß der Temperatur und der Anfangsmasse des Produkts auf die Dehydratisierung von Lithiumsulfat mit einem Wassermolekül. Trotz gewisser Schwierigkeiten können die Ergebnisse mit denen von Untersuchungen im fixen Bett (TG) in Verbindung gebracht werden.

Резюме — Для изучения разложения твердых тел был использован реактор с кипящим слоем. Реакция была прослежена анализом выделенных газов с помощью газовой хроматографии. Исследования показали влияние температуры и первоначальной массы на дегидратацию моногидрата сульфата лития. Несмотря на некоторые трудности, полученные результаты родственны тем, которые получены по методу неподвижного слоя т. е. термогравиметрии.