

# Les réactions solide/gaz

## II. Réactions d'un solide avec un gaz, solide A + gaz → solide B

Ce type de réaction se trouve couramment dans les traitements thermochimiques des métaux comme l'oxydation, la cémentation et la carburation, ainsi que dans les traitements CVD [1] en électronique. Ces sujets ne seront pas traités ici ; nous aborderons le cas d'un grain A poreux se transformant en un autre grain B ayant la même taille que A.

*A priori*, l'addition d'un gaz à un solide A va conduire à un produit B dont le volume molaire est supérieur à celui de A. D'une façon générale, on constate que si l'empilement initial du grain A n'a pas une porosité suffisante pour accommoder cette augmentation de volume, il y aura conservation de la taille de A et la réaction va tout simplement s'arrêter quand le volume initial sera rempli !

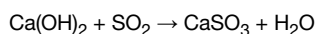
On comprend que ce processus a été peu étudié, dans la mesure où son application conduit souvent à des échecs. Nous allons examiner quelques exemples où la maîtrise de ce processus a conduit à des innovations.

### Traitement des effluents gazeux des incinérateurs ou centrales thermiques

Les émissions de fluorure d'hydrogène, de chlorure d'hydrogène, de dioxyde de soufre, etc. sont de plus en plus réglementées. Prenons à titre d'exemple le cas de l'abattement du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>).

#### Avec de la chaux hydratée en poudre

À 150 °C, on a la réaction suivante :



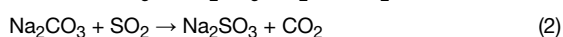
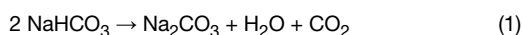
Le volume molaire de Ca(OH)<sub>2</sub> est de 45 cm<sup>3</sup>, celui du CaSO<sub>3</sub> est de 76,5 cm<sup>3</sup>. Si les cristaux d'hydroxyde de calcium se transforment en cristaux de sulfite de calcium, cela correspondrait *a minima* à une augmentation de volume de 31,5 cm<sup>3</sup>, donc de 70 %. Il faudrait donc que l'hydroxyde de calcium ait une porosité disponible de 41 % (31,5/76,5), soit un volume poreux de 0,31 cm<sup>3</sup>/g.

Si le volume poreux n'est que de 0,15 cm<sup>3</sup>/g, on ne pourra pas dépasser 50 % d'avancement de la réaction et il faudra mettre un excès de réactif pour neutraliser tout le SO<sub>2</sub>. À cet égard, les procédés à la chaux étaient réputés comme non satisfaisants du fait des excès de chaux à ajouter, de l'ordre de trois fois la stœchiométrie [2]. Dans un premier temps, les acteurs ont développé des produits à grande surface spécifique. Il y a même eu des travaux sur le développement d'un hydrate de calcium grande surface par procédé sol-gel en partant d'alcoolate de calcium [3-4] !

Mais tous ces produits avaient des volumes poreux qui ne dépassaient pas 0,1 cm<sup>3</sup>/g, jusqu'à ce que la société Lhoist développe le Spongiacal<sup>®</sup>, qui n'a pas forcément une grande surface mais un grand volume poreux pouvant atteindre 0,3 cm<sup>3</sup>/g [5] ! Ce produit permet une neutralisation totale du SO<sub>2</sub> et d'autres effluents acides, avec un excès raisonnable par rapport à la stœchiométrie.

#### Avec le bicarbonate de sodium

Solvay développe une technologie concurrente, le procédé Neutrec<sup>®</sup> [6], par addition de bicarbonate de sodium. Si on reprend le cas de la neutralisation du SO<sub>2</sub>, celle-ci se déroule selon deux réactions successives à une température supérieure à 150 °C [7] :

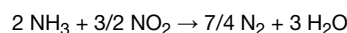


La première réaction relève des exemples de pseudomorphose abordés dans la partie I [8]. Le volume molaire du bicarbonate est de 38,18 cm<sup>3</sup> quand celui du carbonate est de 42,4 cm<sup>3</sup>. On passe donc d'un volume molaire de 73,6 cm<sup>3</sup> à 42,4 cm<sup>3</sup>. Il en résulte que la porosité (FVV [9]) du carbonate de sodium est de 43 % ; on dispose donc d'un réactif poreux.

Le sulfite de sodium a un volume molaire de 48 cm<sup>3</sup>, peu supérieur à celui du carbonate. Si on partait directement du carbonate dense, on passerait d'un volume molaire de 42,4 cm<sup>3</sup> à 48 cm<sup>3</sup>, soit une augmentation de 5,6 cm<sup>3</sup> ; il faudrait que le carbonate ait, *a minima*, une porosité de 11 % (5,6/48). Or grâce à la réaction (1), on dispose d'un carbonate de sodium qui a une porosité volumique de 43 %, donc aucun souci pour atteindre 100 % de conversion (par ailleurs, le grain de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> va se briser et donc avoir un effet bénéfique sur la vitesse de la réaction).

### Stockage des gaz par les chlorures aminés (Amminex)

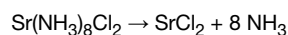
La législation sur les émissions des moteurs à combustion est de plus en plus sévère. Pour suivre les réglementations sur les émissions de NOx, particulièrement pour les diesels, des technologies appelées RCS (réduction catalytique sélective) sont mises en place selon une réaction du type :



Il faut donc une source d'ammoniac. Aujourd'hui, la technologie dominante est l'addition d'urée (Adblue<sup>®</sup> de BASF) qui se transforme en ammoniac et CO<sub>2</sub> à 190 °C. Une autre solution est d'ajouter directement de l'ammoniac, ce qui suppose d'avoir de l'ammoniac comprimé à bord du véhicule.

Une possibilité attrayante, à l'étude par la société Amminex [10], consiste à stocker l'ammoniac sous forme de chlorure de strontium octamine, Sr(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>. Une mole de ce produit a un volume de 223 cm<sup>3</sup> et contient 136 g de NH<sub>3</sub>, donc une capacité théorique de stockage de 609 g/L. C'est proche du niveau de l'ammoniac liquide à 8-9 bars à température ordinaire qui est de 610 g/L. La solution d'urée d'Adblue<sup>®</sup> a une capacité d'ammoniac de 200 g/L.

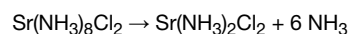
Pour libérer l'ammoniac du chlorure aminé, il suffit de chauffer à environ 160 °C, et pour régénérer le produit, il suffit de mettre le cylindre sous pression d'ammoniac à température ordinaire. Au cours du départ de l'ammoniac, on a la réaction suivante :



L'octamine a un volume molaire de 223 cm<sup>3</sup> quand celui du SrCl<sub>2</sub> est de 57 cm<sup>3</sup>. Si on décompose tout l'octamine, le SrCl<sub>2</sub> se retrouve avec une fraction volumique de solide (FVS) de 26 %, soit une porosité de 75 % !

Au-delà de 40 % de porosité, on commence à avoir des problèmes de solidité de l'édifice poreux, et à 75 %, on sort du domaine de solidité.

Amminex a, semble-t-il, choisi de rester dans l'intervalle octamine/diamine, c'est-à-dire dans le cadre de la réaction suivante :



Au cours de la décomposition, on passe d'un volume molaire de 223 cm<sup>3</sup> à 97 cm<sup>3</sup>. La porosité en fin de libération de NH<sub>3</sub> est de 56 % et la capacité de stockage de 457 g/L. D'après Amminex, la capacité de stockage est de 450 g/L.

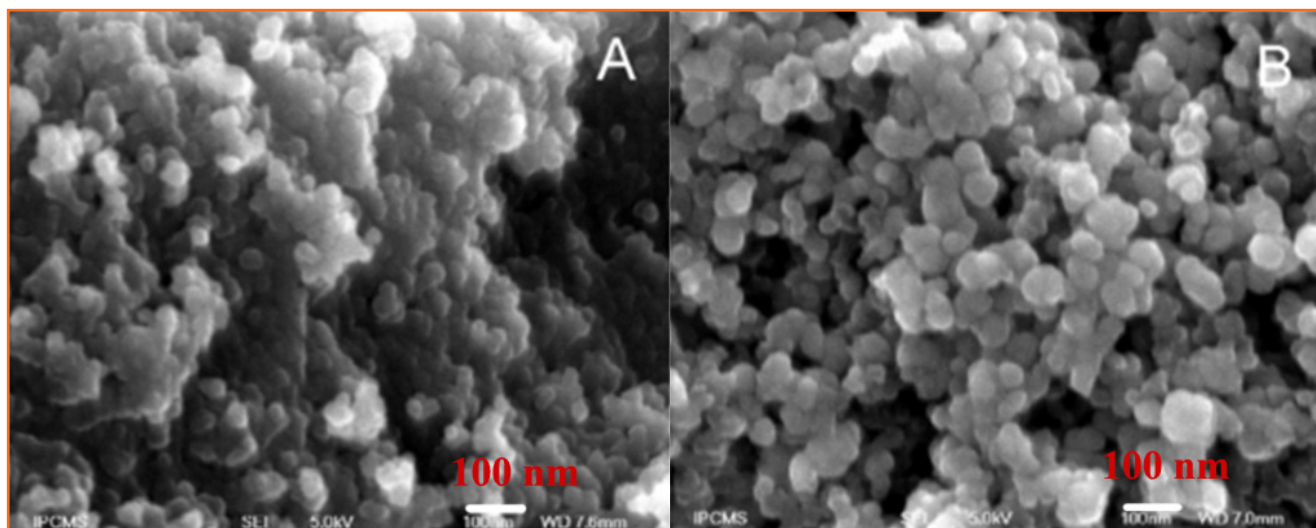


Figure 1 - Micrographies MEB de (A) noir de carbone (société Cabot) et (B)  $\beta$ -SiC correspondant, illustrant la conservation morphologique complète lors de la transformation du carbone en carbure de silicium.

## Supports de catalyseur de SiC grande surface (SICAT)

Par tradition, le carbure de silicium (SiC) est un matériau réfractaire fabriqué par réaction du sable ( $\text{SiO}_2$ ) avec du carbone à 1 500 °C. Dans les années 1995, Pechiney a pris une série de brevets sur la fabrication de  $\beta$ -SiC de grande surface. Sur la base de ces brevets a été créée la société SICAT, qui développe et produit des supports de catalyseurs à base de  $\beta$ -SiC.

Le procédé a été amélioré et est basé sur deux réactions [1] :



Il se déroule autour de 1 000 °C dans des conditions où SiO est gazeux. Le carbone a un volume molaire de  $6 \text{ cm}^3$  et le carbure de silicium de  $12,5 \text{ cm}^3$ .

Au cours de la réaction (4), il y a donc une augmentation de volume des particules élémentaires de carbone de  $6,5 \text{ cm}^3$ . Il faut ainsi un volume de vide dans le carbone supérieur à l'augmentation de volume molaire du fait de la réaction. Dans ce cas, la porosité volumique du carbone doit être supérieure à 52 % ( $6,5/12,46$ ), soit un volume poreux de  $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Si la porosité du carbone est inférieure à cette valeur, la réaction risque de ne pas aller jusqu'à son terme.

Les deux photos de la figure 1 montrent la conservation morphologique du noir de carbone de grande porosité lors de sa transformation en SiC.

## Conclusion

Comment peut-on interpréter ces résultats ?

Si on s'appuie sur un modèle simplissime où l'on admet qu'un cristal réagissant avec un gaz produit un cristal de plus grand volume molaire, *a minima* il faudra que la porosité du grain initial soit suffisante pour accommoder l'augmentation de volume due à cette transformation.

On remarque que si la porosité est insuffisante, la réaction s'arrête et le grain ne « gonfle » pas. Cela peut s'expliquer simplement par le fait que le grain de départ, par définition, a une certaine solidité. Cette dernière relève de deux éléments : macroscopiquement d'une porosité volumique qui ne peut dépasser 40-50 %, et microscopiquement de l'agencement des entités constituant l'empilement.

Lors de la réaction, les cristaux du produit auront une certaine relation avec leurs précurseurs d'une part, et d'autre part, quand la surface du grain devient dense, la diffusion du gaz va devenir très lente, voire nulle, ce qui par définition stoppe le processus.

## Notes et références

- [1] CVD pour « chemical vapor deposition », dépôt chimique en phase vapeur.
- [2] <http://theses.fpms.ac.be/ETD-db/collection/available/FPMSSetd-01192006-102400/unrestricted/chapitre3.PDF>
- [3] Schwarzkopf F., Hennecke H.P., Roeder A., High surface area hydrate - WUELFRA sorb® - Commercial production and application, *Innovations and Uses for Lime*, D.D. Walker Jr, T.B. Hardy, D.C. Hoffman, D.D. Stanley (eds), ASTM STP, **1992**, 1135, p. 96.
- [4] Bestek H. *et al.*, Process for producing calcium hydroxide, brevet Rheinische Kalksteinwerke GmbH US 4636379.
- [5] Françoise O. *et al.*, Particules de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , brevet Lhoist WO 9714650A1.
- [6] [www.greentechbrussels.be/fr/component/sobipro/?sid=408:solvay-s-a](http://www.greentechbrussels.be/fr/component/sobipro/?sid=408:solvay-s-a)
- [7] Colle S., *Étude thermodynamique et cinétique de l'absorption du dioxyde de soufre dans des solutions d'acides sulfurique de moyennes et fortes concentrations contenant du peroxyde d'hydrogène*, chap. 3, thèse de la Faculté Polytechnique de Mons, **2006**. <http://theses.fpms.ac.be/ETD-db/collection/available/FPMSSetd-01192006-102400/unrestricted/chapitre3.PDF>
- [8] Poisson P., Les réactions solide/gaz. I. Réactions de décomposition thermique, solide A  $\rightarrow$  gaz + solide B, *L'Act. Chim.*, **2014**, 387-383-389, p. 189.
- [9] Fraction volumique de vide (en %) ou  $\epsilon$  : porosité volumique (en %).
- [10] [www.amminex.com/Files/Filer/amminex/Amminex%20Presentation\\_IQPC%20conference%20on%20SCR\\_September%202011.pdf](http://www.amminex.com/Files/Filer/amminex/Amminex%20Presentation_IQPC%20conference%20on%20SCR_September%202011.pdf)
- [11] Nguyen P., Pham C., Innovative porous SiC-based materials: From nanoscopic understandings to tunable carriers serving catalytic needs, *Applied Cat. A Gen.*, **2011**, 391, p. 443.

Cette fiche a été réalisée par **Régis Poisson** (regis.poisson@aetv-balard.com), retraité, qui a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (contact : [bleneau@lactualitechimique.org](mailto:bleneau@lactualitechimique.org)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).