



## Lois cinétiques et calcul des réacteurs gaz-solide

Michel Soustelle, Michèle Pijolat

► **To cite this version:**

Michel Soustelle, Michèle Pijolat. Lois cinétiques et calcul des réacteurs gaz-solide. Michel Cournil. XI Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation., Oct 2007, Saint Etienne, France. Société Française de Génie des Procédés, pp.ISBN=2-910239-70-5, 2007. <hal-00457597>

**HAL Id: hal-00457597**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00457597>**

Submitted on 17 Feb 2010

**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.

## **Lois cinétiques et calcul des réacteurs gaz-solide**

**SOUSTELLE MICHEL<sup>(1)</sup>, PIJOLAT MICHÈLE<sup>(1, \*)</sup>**

*<sup>(1)</sup> Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Centre SPIN, Département ProcESS, LPMG UMR 5148, 158 Cours Fauriel 42023 Saint-Etienne Cedex 02, France*

### **Résumé**

Alors que les expressions de vitesse de réactions gaz – solide utilisées dans la simulation des réacteurs supposent que la vitesse à un instant donné est déterminée par la connaissance des valeurs des variables intensives (température, pression, composition de la phase gazeuse) et du degré d'avancement de la réaction à cet instant, on montre que cette propriété n'est pas toujours vraie. On montre qu'elle est mise en défaut, en particulier, lorsque les deux processus de germination et de croissance se déroulent simultanément, la vitesse à un instant donnée dépend alors de l'histoire subie par l'échantillon. Ce phénomène complique singulièrement l'expression de la vitesse lorsque la réaction se déroule dans des conditions telles que toutes les grandeurs intensives ne restent pas constantes. Un exemple montre comment la modélisation doit être adaptée dans le cas d'une décomposition se déroulant à température variable dans le temps.

### **Mots-Clés:**

*réactions gaz-solide ; décompositions thermiques ; cinétique hétérogène ; lois de vitesse*

### **I Position du problème**

Le traitement thermique de solides divisés joue fréquemment, dans les procédés industriels, un rôle crucial sur la qualité d'usage des produits.

Ces réactions se déroulent à des températures élevées, dans des fours de grandes dimensions, et mettent en jeu un ou plusieurs gaz réactifs et / ou produits. Les caractéristiques (composition, surface spécifique, propriétés d'usage, ...) des produits formés au cours de ce traitement dépendent notamment de la manière dont la réaction s'est déroulée, et en particulier des évolutions de la température et des pressions partielles des gaz. Afin de mieux comprendre et également d'améliorer le fonctionnement de ces réacteurs industriels, il est nécessaire de disposer d'outils permettant de simuler les phénomènes qui se déroulent en leur sein. Des logiciels existent dans le commerce et permettent ces calculs de simulation de fonctionnement des fours après paramétrage. Ils reposent sur des modèles utilisant un certain nombre de bilans qui font intervenir deux types de termes :

- ❖ Les termes d'échanges relatifs à l'ensemble des processus non réactionnels au sein du réacteur : écoulement du solide et des gaz, transfert des gaz au sein du lit de poudre, échanges thermiques avec les parois,
- ❖ Les termes sources dans lesquels les vitesses de réactions permettent d'exprimer les quantités de matière et de chaleur créées ou consommées par les réactions en chaque point de la région réactionnelle du réacteur.

Ainsi, la méthode de modélisation peut être séparée en deux parties : une première partie consiste en la modélisation de la réaction, et la deuxième est la modélisation du réacteur. En pratique la modélisation de la réaction conduit à une expression de la vitesse de la réaction en

---

\* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : [mpijolat@emse.fr](mailto:mpijolat@emse.fr)

fonction des différentes variables. Cette expression est intégrée dans les termes sources des équations bilans locaux de matière et de chaleur du modèle de réacteur. Il est clair que dans un réacteur, une fraction donnée du solide réactionnel est soumise à des variations de température et de pressions partielles avec le temps qui dépendent de la localisation de cette fraction. La Figure 1 montre les interactions entre les deux modèles : en un point du réacteur est isolé une petite quantité de matière, suffisamment petite pour être considérée comme homogène du point de vue des grandeurs intensives et suffisamment grande pour que le nombre de grains ait un sens statistique. A un instant  $t$ , au point considéré, le degré d'avancement est  $\alpha$  et les variables intensives (pression partielles, températures, concentrations) sont définies et connues. Ceci induit, par le modèle de réaction une vitesse déterminée. Cette vitesse entraîne un dégagement de chaleur et une fabrication d'une certaine quantité de matière pendant un petit intervalle de temps  $dt$ . Ces phénomènes conduisent, par l'intermédiaire des équations bilans du modèle de réacteur à de nouvelles valeurs pour les variables intensives (pression partielles, températures, concentrations) et le degré d'avancement au point considéré au temps  $t+dt$  et le cycle recommence.

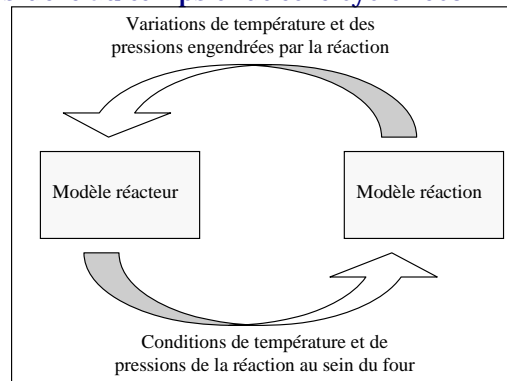


Figure 1. Schéma de l'interaction entre les modèles développés

L'utilisation du processus que nous venons de décrire suppose que la vitesse de la réaction à un moment quelconque soit complètement définie par la connaissance des variables intensives (pression partielles, températures, concentrations) et du degré d'avancement à cet instant.

Les logiciels existant intègrent pour les calculs des vitesses de réactions des lois simples qui remplissent cette condition. Dans ce cas, on constate que la vitesse se présente sous la forme de l'Equation (2), c'est-à-dire que la vitesse est le produit de deux fonctions (Relation 1), l'une  $\phi$  (appelée réactivité) est une fonction des seules variables intensives du système à l'instant considéré, c'est donc une constante en conditions isotherme isobare et d'iso-composition de la phase gazeuse. L'autre terme  $E$ , appelée fonction spatiale est définie par la texture, la forme et les dimensions des phases solides à l'instant considéré et dépend de la localisation de l'étape limitante du processus de croissance (excepté dans le cas du modèle à croissance instantané, voir § 2.1.2.).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \mathfrak{R} = \phi \cdot E \quad (1)$$

De plus la fonction spatiale doit, être complètement définie par la valeur du degré d'avancement  $\alpha$ , ce que traduit la Relation (2)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \mathfrak{R} = \phi \cdot E(\alpha) \quad (2)$$

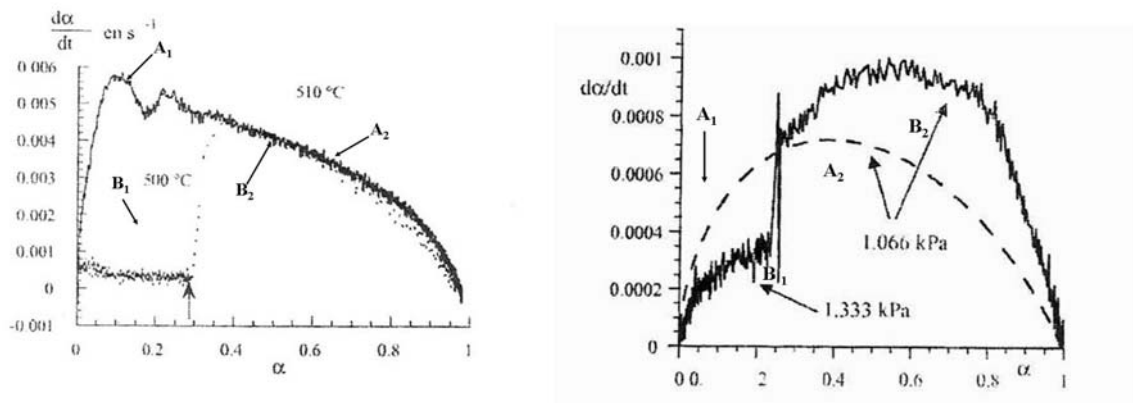
Ainsi la vitesse est connue si l'on connaît les valeurs des grandeurs intensives (qui fixent  $\phi$ ) et le degré d'avancement (qui fixe  $E$ ). Les expressions de vitesses retenues sont généralement issues de la classification de (Sharp *et al.*, 1966), mais d'autres modèles (Soustelle, 2006b,

Pijolat *et al.*, 2005) conduisent également à des lois remplissant cette condition. La forme la plus simple et la plus courante est la loi dite du cœur rétrécissant donnée par la Relation (3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \mathfrak{R} = \frac{3V_{mA}\phi}{r_0} (1-\alpha)^{2/3} \quad (3)$$

La Figure 2 donne, à gauche, l'exemple de l'oxydation de particules de magnésium par l'oxygène, réaction qui satisfait la condition (2) précédente. Sur cette figure est portée la vitesse de variation de masse d'un solide subissant une réaction en fonction de la masse de l'échantillon (ces grandeurs se traduisent facilement respectivement en vitesse et en avancement de la réaction) pour deux expériences. La première donne les branches A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> de la courbe et est obtenue à une température de 510°C, la deuxième expérience donne les branches B<sub>1</sub> qui est obtenue à 500°C et B<sub>2</sub> obtenue après modification brusque de la température de 500 à 510°C. On constate que lorsque les deux échantillons évoluent à la même température (branches A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>) leurs vitesses de réaction sont identiques (les deux branches sont confondues), c'est-à-dire que ces vitesses satisfont la condition précédemment énoncée, elles sont définies par les valeurs à l'instant t des variables intensives et le degré d'avancement.

On constate dans la pratique que ce résultat est loin d'être général en cinétique hétérogène des réactions thermiques des solides pulvérulents. La Figure 2, à droite, montre que ce résultat n'est pas vrai dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium par rapport à la variable pression partielle de dioxyde de carbone, car les branches A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub> ne sont pas confondues.



*Figure 2. Exemples d'une réaction pour laquelle la vitesse ne dépend que des conditions actuelles (Oxydation de particules de magnésium par l'oxygène) à gauche et d'une réaction pour laquelle la vitesse dépend du passé (décomposition du carbonate de calcium) à droite*

On montre que dans ce cas la Relation (1) est vérifiée mais la Relation (2) ne l'est pas. Il faut noter que la Relation (1) elle-même n'est pas automatique et que sa validité doit être vérifiée (Soustelle et Pijolat, 1997) dans chaque cas particulier.

Cet exemple montre que les expressions de vitesse habituellement utilisées dans les logiciels de simulation des fours ne sont pas toujours applicables.

Nous nous proposons au cours de cette étude d'examiner dans quels cas la vitesse de la réaction dépend du passé de l'échantillon. Nous déduirons ensuite des modèles et des expressions de vitesse qui seront mieux appropriées et utilisables en conditions non isotherme et non isobare.

## II. Dans quel cas la vitesse d'une réaction dépend - t'elle du passé de l'échantillon ?

La modélisation classique des réactions gaz - solide procède par la superposition de deux phénomènes : la germination qui crée de petits îlots de la nouvelle phase (dans le type de réactions étudiées ici cette germination de solide **B** se produit à la surface du solide initial **A**), suivie par la croissance de ces petites étendues. Il est d'usage de modéliser ces réactions à deux processus suivant deux catégories d'hypothèses :

### II.1 Les modèles à un seul processus

Dans la première catégorie de modèles, un seul des deux processus (la germination ou la croissance) est à prendre en considération (l'autre étant considéré comme instantané). Nous appellerons cette catégorie de modèles les « cas limites ». Il est aisé de voir que nous aurons deux types de cas limites :

- ❖ Soit la germination est instantanée et la croissance est lente, dans ces conditions, à un instant donné tous les grains (de mêmes dimensions initiales) sont recouverts d'une couche du nouveau solide qui est présente dès l'instant initial et donc a la même épaisseur, c'est ce que schématise la Figure 3.

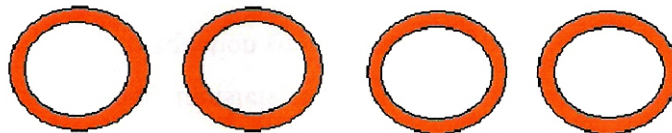


Figure 3. Cas limite de germination instantanée et de croissance lente

- ❖ Soit le processus de germination est lent et celui de la croissance instantané, alors, dès qu'un germe est formé en un point à la surface d'un grain celui-ci est immédiatement transformé, et comme le schématise la Figure 4 la poudre est constituée à un instant donné d'un mélange de grains inattaqués et de grains complètement transformés.

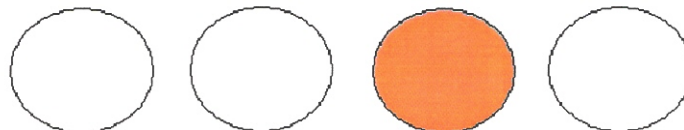


Figure 4. Cas limite de germination lente et de croissance instantanée

On démontre (Soustelle, 2006a) que dans les modèles à un seul processus l'Equation (1) n'est vérifiée que si ce processus se déroule dans des conditions pseudo-stationnaires (pas d'accumulation d'espèces intermédiaires) et si la vitesse est limitée par des étapes (étapes lentes) se déroulant dans une seule zone qui peut être l'interface solide-solide, l'interface gaz-solide ou la diffusion à travers le solide formé.

Examinons la condition imposée sous la forme de l'Equation (2).

#### II.1.1 Cas limite à germination instantanée et croissance lente,

Pour un grain la fonction spatiale  $e$  dépend de la localisation de l'étape réactionnelle limitant. On distinguera trois grandeurs caractéristiques sur un grain : l'aire de l'interface interne, l'aire de l'interface externe et l'épaisseur de la couche de B formée. Quelle que soit la zone où se déroule l'étape la plus lente, la fonction spatiale,  $e$ , relative à un grain prend la forme :

$$e = \frac{G_S p}{n_0} \quad (4)$$

Dans cette relation  $s_p$  est l'aire de l'interface de localisation de l'étape limitante,  $G$  un facteur sans dimension qui vaut 1 pour une étape interfaciale et est fonction de l'épaisseur et de la forme de la couche pour une étape limitante de diffusion,  $n_0$  est la quantité initiale de matière qui constitue le grain considéré.

Il est aisé de voir d'après la Figure 3 que tous les grains ont le même comportement s'ils sont initialement tous identiques, le degré d'avancement de l'un sera le même que le degré d'avancement de l'ensemble la poudre et donc la fonction spatiale globale sera  $E = e$  quelle que soit la forme des grains. Par ailleurs le degré d'avancement peut être défini comme le rapport entre le volume transformé et le volume initial du grain. On voit que, si ce rapport est fixé, toutes les aires (interne et externe) et l'épaisseur de la couche formée sont déterminées et donc que  $e$  est fixé. **Ainsi dans le cas limite de germination instantanée et de croissance lente, limité par une étape, la vitesse ne dépend pas du passé. La Relation (2) est applicable.**

### *II.1.2 Cas limite à germination lente et croissance instantanée*

Si tous les grains sont identiques à l'instant initial, le degré d'avancement est évidemment donné par la fraction de grains qui ont germé, comme le montre la Figure 4, or la fonction spatiale (de germination) est donnée par l'aire de l'ensemble des grains inattaqués ramenée à la quantité unité de matière, soit par

$$E = \frac{s_0(1-\alpha)}{n_0} = \frac{s_0 V_M}{v_0} (1-\alpha) = E(\alpha) \quad (5)$$

relations dans lesquelles  $s_0$ ,  $v_0$  et  $n_0$  sont respectivement la surface initiale, le volume initial et la quantité de matière initiale d'un grain,  $V_M$  est le volume molaire du solide initial  $A$ , donc la fonction spatiale pour un échantillon donné n'est fonction que du degré d'avancement (Equation 5). On montre que dans ce cas la vitesse s'écrit, si  $\gamma$  est fréquence surfacique de formation des germes :

$$\mathfrak{R} = \frac{d\alpha}{dt} = \gamma.E(\alpha)$$

Ainsi dans le cas limite de germination lente et croissance instantanée limité par une étape, la vitesse ne dépend pas du passé. La Relation (2) est applicable.

**En définitive, chaque fois qu'une transformation est constituée d'une réaction se déroulant suivant un cas simple à un seul processus, si la Relation (1) est vérifiée, la vitesse à un instant donné est complètement définie par la connaissance des valeurs des grandeurs intensives et du degré d'avancement à l'instant considéré.**

## **II.2 Les modèles à deux processus**

Dans la deuxième catégorie de modèles, il existe une compétition entre la germination et la croissance et donc à chaque instant au moins pendant une certaine période des germes sont créés en certains points pendant que d'autres créés antérieurement croissent, Nous appellerons cette catégorie de modèles les « cas complexes » ou modèles à deux processus. Pour simplifier ces modèles on envisage deux types de croissance.

### *II.2.1 La croissance isotrope,*

Les germes en train de croître sont des petites fractions de sphères qui se rejoignent au cours du temps comme le schématise la Figure 5

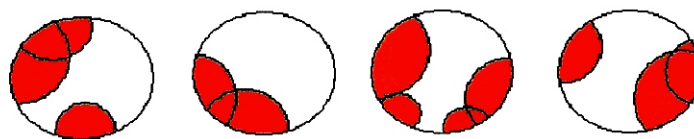


Figure 5. Cas complexe de germination et croissance isotrope

### II.2.2 La croissance anisotrope

Les composantes tangentielles de la croissance sont très importantes comparées à la composante radiale et donc dès qu'un germe est formé sur un grain celui-ci se recouvre instantanément d'une couche du solide formé et la poudre à un instant donné peut être schématisé par la Figure 6.

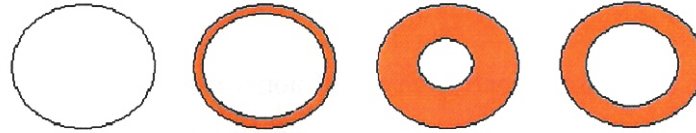


Figure 6. Cas complexe de germination anisotrope

### II.2.3 Vitesse en régimes à deux processus

On démontre (Soustelle, 2006b) que dans les régimes à deux processus la vitesse est donnée par la Relation (6).

$$\mathfrak{R} = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0} \int_0^t \gamma(\tau) \cdot S_L(\tau) \cdot r_g(\tau, t) \cdot d\tau \quad (6)$$

Dans cette relation,  $\gamma$  est la fréquence d'apparition des germes par unité d'aire à la surface du solide initial,  $S_L$  est l'aire de cette surface libre à l'instant  $\tau$  et  $r_g$  est la vitesse de la réaction à l'instant  $t$  correspondant à la croissance d'un germe qui serait né à l'instant  $\tau$ .

Si la Relation (1) s'applique au processus de croissance alors la vitesse de croissance est donnée par l'Equation (7), si  $s_p(\tau, t)$  et  $G(\tau, t)$  ont la même signification que ci-dessus pour un germe né à l'instant  $\tau$  :

$$r_g(\tau, t) = \phi(t) \cdot s_p(\tau, t) \cdot G(\tau, t) \quad (7)$$

Et la vitesse de la réaction devient :

$$\mathfrak{R} = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi(t)}{n_0} \int_0^t \gamma(\tau) \cdot S_L(\tau) \cdot s_p(\tau, t) \cdot G(\tau, t) \cdot d\tau \quad (8)$$

On voit que dans ces conditions la réaction globale obéit à la Relation (1) mais la fonction spatiale sera donnée par :

$$E = \frac{1}{n_0} \int_0^t \gamma(\tau) \cdot S_L(\tau) \cdot s_p(\tau, t) \cdot G(\tau, t) \cdot d\tau \quad (9)$$

Ainsi E va dépendre des conditions établies entre 0 et t, par le biais de l'intégrale par rapport à  $\tau$  et donc ne satisfiera plus la Relation (2).

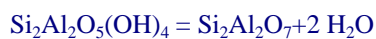
**En conclusion : Chaque fois qu'une transformation est constituée d'une réaction se déroulant suivant un cas complexe, mettant simultanément en jeu les deux processus de germination et de croissance, la vitesse instantanée dépend des contraintes antérieures vues par l'échantillon.**

L'expérience décrite plus haut, et qui conduit aux deux types de courbes de la Figure 2, constitue un test tout à fait fiable permettant de décider de la validité de la Relation (2), étant entendu qu'il faut d'abord s'assurer (Soustelle, 2006b) de la validité de la Relation (1) par le test (Pijolat *et al.*, 2005) dit du «  $\phi E$  ».

### III. Modèles et expressions de vitesse utilisables en conditions non isotherme et non isobare

Le principe de la modélisation va être d'appliquer la Relation (8). Ceci suppose que l'on sache expliciter les fonctions contenues sous l'intégrale. Pour cela il est nécessaire de disposer du modèle morphologique (Soustelle, 2006b) pour exprimer la fonction d'espace en fonction de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence spécifique de germination. Pour ce faire il est plus commode de procéder au préalable, par comparaison avec l'expérience, à la modélisation en conditions isotherme et iso-composition qui permettra de déterminer une valeur de chacune des deux grandeurs caractéristiques  $\phi$  et  $\gamma$ . En procédant à différentes températures et à différentes compositions de la phase gazeuse on obtient des variations de  $\phi$  et  $\gamma$  avec ces variables. Ensuite on procède à des expériences non isothermes et/ou non iso-compositions que l'on compare au modèle obtenu en appliquant (8) dans les mêmes conditions.

C'est cette méthode qui a été choisie par (Perrin, 2002) dans le cas de la déshydroxylation de la kaolinite suivant :



La poudre a été modélisée comme un ensemble de grains cylindriques (Figure 7) tous identiques de hauteur  $h$  et de rayon initial  $r_0$ . Dans les conditions isotherme et isobare, le modèle retenu est celui de germination - croissance anisotrope vers l'intérieur du grain, d'une couche uniforme de métakaolinite sur les génératrices du cylindre limitée par une diffusion à travers cette dernière, le coefficient d'expansion de la nouvelle phase est égale à 1.

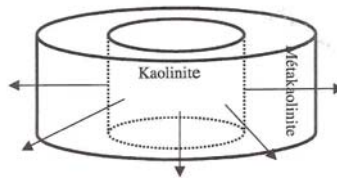


Figure 7. Représentation schématique du grain de kaolinite

Dans les conditions retenues, l'Expression (8) prend la forme donnée dans la première cellule du Tableau 1 (Soustelle, 2006), les fonctions  $S_L$  et  $e$  sont données dans la même colonne, la dernière relation relie  $\beta$  à  $t$  et à  $\tau$ .

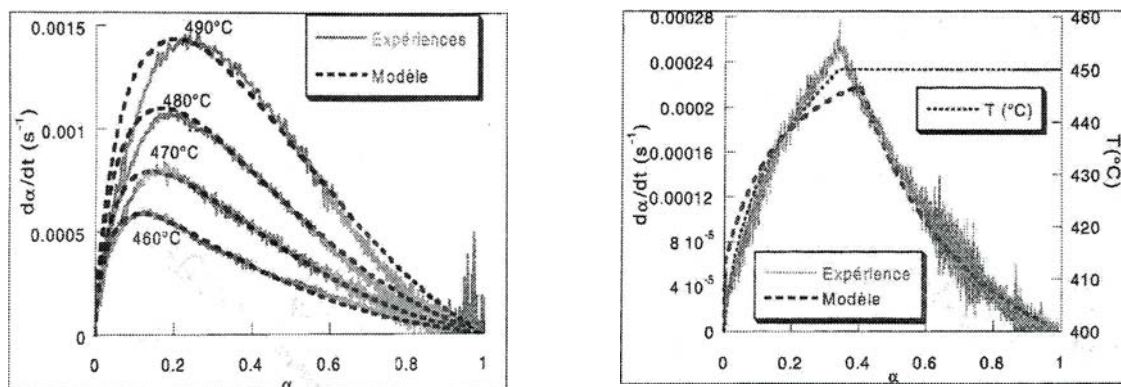


Figure 8. Comparaison du modèle avec l'expérience en conditions isotherme et isobare (graphe de droite) et en variation affine de la température (graphe de gauche).

Le graphe de gauche de la Figure 8 compare les courbes expérimentales et les courbes calculées pour différentes températures. A partir de ces expériences on obtient à chaque température les valeurs de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence surfacique de germination.



*Table 1. Différentes fonctions dans les conditions à température et composition constantes ou variables dans le temps. ( $N_0$  : nombre de grains de la poudre,  $S_L$  : surface libre pour la germination,  $e$  : fonction spatiale d'un grain germé à l'instant  $\tau$ ,  $b$  : degré d'avancement à l'instant  $t$  d'un grain germé à l'instant  $\tau$ ,  $V_M$  : volume molaire du solide initial.)*

$\gamma$ et $\phi$ indépendant du temps	$\gamma$ et $\phi$ fonction du temps
$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\gamma\phi}{N_0} \int_0^t S_L(\tau).e(\tau,t).d\tau$	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi}{N_0} \int_0^t \gamma(\tau).S_L(\tau).e(\tau,t).d\tau$
$S_L(\tau) = 2\pi r_0 h N_0 \exp(-2\pi r_0 h \gamma \tau)$	$S_L(\tau) = 2\pi r_0 h N_0 \exp\left(-2\pi r_0 h \int_0^\tau \gamma(x).dx\right)$
$e(\tau,t) = \frac{4V_M}{r_0} \frac{1}{Ln \frac{1}{1-\beta}}$	$e(\tau,t) = \frac{4V_M}{r_0} \frac{1}{Ln \frac{1}{1-\beta}}$
$\beta + (1-\beta) Ln(1-\beta) = \frac{4V_M \phi(t-\tau)}{r_0}$	$\beta + (1-\beta) Ln(1-\beta) = \frac{4V_M}{r_0} \int_\tau^t \phi(t).dt$

Le modèle est ensuite développé en utilisant les expressions (Perrin, 2002) de la colonne de droite du Tableau 1. Ces expressions permettent de déterminer un degré d'avancement pour des grains de rayon  $r$  et que nous noterons  $\alpha(t,r)$ . La distribution granulométrique des rayons des particules est donnée par une fonction  $g(r)$ . La vitesse prenant en compte cette répartition prend alors la forme :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{d\alpha(t,r)}{dt} . g(r).dr$$

Ensuite une expérience, effectuée à pression de vapeur d'eau constante avec une température affine du temps jusqu'à un palier de 450°C, est comparée au modèle. On constate sur le graphique de droite de la Figure 8 une concordance correcte entre l'expérience et le modèle.

#### **IV. Conclusion**

Pour que la vitesse d'une réaction à un instant donné soit complètement définie par les valeurs des variables intensives et le degré d'avancement à l'instant considéré le déroulement de la réaction doit remplir deux conditions :

- ❖ la vitesse doit pouvoir se mettre sous la forme du produit d'une réactivité par une fonction spatiale (Equation 1)
- ❖ un seul processus (germination ou croissance) doit fixer la vitesse de la réaction.

Dans le cas d'une réaction mettant en jeu simultanément les deux processus de germination et de croissance, le modèle géométrique établi lors d'expériences réalisées en maintenant constantes les variables intensives permet de donner l'expression de la vitesse dans des conditions où ces variables varient pendant le déroulement de la réaction comme le montre l'exemple de la déshydroxylation de la kaolinite effectuée en condition non isotherme.

#### **Remerciements**

Les auteurs remercient Stéphane Perrin ainsi que tous les participants au programme « Infotherm », universitaires et industriels, pour leur aide matérielle et leurs apports au cours des fructueuses réunions et discussions partagées.

## **Références**

- Perrin, S., 2002. Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.
- Pijolat, M., Valdivieso F., Soustelle M., 2005. Experimental test to validate the rate equation " $d\alpha/dt = A f(\alpha)$ " used in the kinetic analysis of solid state reactions. *Thermochim. Acta* 439(1-2), 86.
- Sharp, J.F., Brindley G.W., Achar B.N.N., 1966. Numerical data for some commonly used solid state reaction equations. *J. Amer. Ceram. Soc.* 49, 379-382.
- Soustelle, M., 2006a. Cinétique hétérogène 1. Hermès – Lavoisier – Paris.
- Soustelle, M., 2006b. Cinétique hétérogène 2. Hermès – Lavoisier – Paris.
- Soustelle, M, Pijolat M., 1997. Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions. *Solid State Ionics* 95, 33.