



# De l'analyse critique des modèles cinétiques usuels des réactions solide-gaz vers CIN3, un logiciel de simulation et d'interprétation des expériences

Michèle Pijolat, Loïc Favergeon, Michel Soustelle

## ► To cite this version:

Michèle Pijolat, Loïc Favergeon, Michel Soustelle. De l'analyse critique des modèles cinétiques usuels des réactions solide-gaz vers CIN3, un logiciel de simulation et d'interprétation des expériences. Nicolas Roche. XII Congrès de la Société Française de Génie des Procédés Pour relever les défis industriels du XXI siècle A la croisée des Sciences et des Cultures, Oct 2009, Marseille, France. Société Française de Génie des Procédés, 98, 7p., 2009, Récents Progrès en Génie des Procédés. <hal-00461090>

**HAL Id: hal-00461090**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00461090>**

Submitted on 3 Mar 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.



## De l'analyse critique des modèles cinétiques usuels des réactions solide-gaz vers CIN3, un logiciel de simulation et d'interprétation des expériences

PIJOLAT Michèle\*, FAVERGEON Loïc, SOUSTELLE Michel

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Centre SPIN – Département ProcESS ; LPMG -UMR CNRS 5148, 158 Cours Fauriel – F-42023 Saint-Étienne Cedex 2

### Résumé :

Depuis de nombreuses années, les modèles analytiques utilisés pour l'interprétation des courbes cinétiques  $\alpha(t)$  relatives aux transformations chimiques de solides (isotherme, isobare) (décompositions thermiques, réduction d'oxydes par un gaz, etc ...) reposent sur des hypothèses très restrictives conduisant à l'équation de vitesse suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

où A est appelé le « terme pré-exponentiel », E est l'énergie d'activation apparente et  $f(\alpha)$  est une fonction analytique qui dépend du modèle cinétique.

Cet article présente d'abord une analyse critique de l'utilisation abusive de cette équation en précisant les conditions dans lesquelles elle est valable. Une nouvelle formulation plus générale de la vitesse est ensuite explicitée sur la base d'hypothèses relatives aux processus de germination et de croissance de la nouvelle phase :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(P, T) E(t) \quad (2)$$

$E(t)$  pouvant être une fonction analytique de  $\alpha$  dans des cas très particuliers de germination ou croissance instantanée, et  $\phi$  étant une fonction des contraintes thermodynamiques (pression, température, ...).

Dans le cas général où les processus de germination et croissance sont concomitants, deux familles de modèles sont envisagées selon que la croissance est isotrope ou anisotrope. En particulier, les modèles de germination-croissance sont basés sur l'apparition des germes en surface des grains, conformément à la réalité physique, contrairement aux lois d'Avrami (germination en volume, volume infini) qui peuvent conduire après approximation à des équations de vitesse de type (1). L'équation (2) offre la possibilité de calculer une quarantaine de modèles cinétiques différents, incluant ceux relatifs à l'équation (1).

Afin de visualiser l'allure des courbes cinétiques calculées et de les comparer aux courbes expérimentales, un outil de simulation a été développé : CIN3 (IDDN N° FR001130014.000.SP.2009.000.30625). Des simulations basées sur des réactions étudiées au laboratoire sont présentées afin d'illustrer les potentialités du logiciel CIN3.

### Descripteurs:

*cinétique ; solide ; réaction chimique ; simulation ; logiciel.*

### I. Introduction

La modélisation cinétique de réactions hétérogènes mettant en jeu les solides divisés a fait l'objet de nombreuses études dont la convergence peut se résumer au moyen de l'équation

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

suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \phi(\alpha) \quad (1)$$

où  $\frac{d\alpha}{dt}$  est la dérivée par rapport au temps du degré d'avancement, A est appelé le « terme pré-exponentiel », E est l'énergie d'activation apparente, et  $f(\alpha)$  une fonction analytique qui dépend du modèle considéré (voir par exemple les tableaux de lois cinétiques recensés par Galwey ou Sharp). L'utilisation quasi-universelle de ce type de lois a conduit à la prolifération depuis une quinzaine d'années de méthodes mathématiques pour l'interprétation de courbes expérimentales obtenues en programmation de température, dont le seul but semble être la détermination de l'énergie d'activation. Bien évidemment, cette évolution vers davantage de mathématiques et beaucoup moins de physico-chimie, n'a pas permis de progresser sur les étapes élémentaires des mécanismes réactionnels de germination et/ou de croissance. Il convient donc de faire une analyse critique et objective de la situation actuelle en rappelant les conditions de validité des modèles obéissant à l'équation (1). Ceci fera l'objet de la section 2, et sera suivi dans la section 3, de la proposition d'une nouvelle forme de l'équation de vitesse, plus générale, et répondant à un choix plus large d'hypothèses de transformation de grains. Les différents modèles ainsi obtenus y sont présentés. La section 4 fait ensuite l'objet de la description du logiciel CIN3 (N<sup>o</sup> IDD N FR001130014.000.SP.2009.000.30625) qui permet de simuler les courbes  $\alpha(t)$ ,  $\frac{d\alpha}{dt}(t)$  et  $\frac{d\alpha}{dt}(\alpha)$  pour une quarantaine de modèles cinétiques. Ce code de calcul doté d'une interface homme-machine qui en fait un outil accessible au chercheur ou à l'ingénieur qui souhaite simuler et interpréter des courbes cinétiques à l'échelle de quelques dizaines de mg de solide.

## II. Analyse critique de l'équation $\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$

L'équation (1) traduit le fait que la vitesse est le produit d'une fonction de la température par une fonction du degré d'avancement. Ce produit résulte de l'approximation de l'étape limitante qui permet de calculer  $\frac{d\alpha}{dt}$  en supposant que la vitesse de réaction est imposée par celle de cette étape. Mais pourquoi ce produit fait-il intervenir une fonction  $f(\alpha)$  ? Il y a plusieurs réponses possibles à cette question. En effet, soit la germination est instantanée et l'étape limitante est une étape du mécanisme de croissance (il est admis en effet que la réaction chimique transforme une phase solide A en une phase solide B par germination-croissance), et alors la vitesse se calcule à partir de considérations géométriques et cinétiques : un exemple bien connu est le modèle du « cœur rétrécissant » (modèle appelé « R3 » dans les publications) pour une étape limitante d'interface interne qui conduit à  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$  dans le cas de grains sphériques. Soit la croissance est instantanée et l'étape limitante est une étape du mécanisme de germination, ce qui conduit (quelle que soit la forme géométrique des grains) à  $f(\alpha) = 1 - \alpha$  (d'après Pijolat et Soustelle, 2008) [*Modèle appelé F1 ou 'loi d'ordre 1' dans les publications*]. Soit  $f(\alpha)$  vient des lois d'Avrami, et il convient de remarquer que dans ce cas, ces lois ne sont pas valables car elles sont obtenues avec une hypothèse de germination en volume dans un volume infini de solide, alors que dans les systèmes hétérogènes solide-gaz, la germination est un processus de surface avec des surfaces de grains de dimensions finies. D'autres lois  $f(\alpha)$  ont pu être utilisées mais elles ne seront pas discutées ici car elles ne sont pas issues d'hypothèses physiques.

D'après l'équation (1), la dépendance de la vitesse avec la température suit une loi d'Arrhenius. Or, il est possible de démontrer que ceci n'est pas toujours vrai en considérant

par exemple les mécanismes de croissance d'une couche d'oxyde sur un métal. En effet, suite à l'adsorption des molécules de gaz oxydant, il est possible de trouver des lois de vitesse du type

$\frac{kKP}{1+KP}$ , où k et K suivent la loi d'Arrhenius (k : constante de vitesse de l'étape élémentaire limitante ; K : constante de l'équilibre d'adsorption). D'ailleurs, il est fréquent de trouver des analyses cinétiques d'expériences en programmation de température, qui sont basées sur des méthodes mathématiques appelées « free-model methods » et qui conduisent à des valeurs d'énergie d'activation variant avec le degré d'avancement (voir par exemple Vyazovkin, 2000). Ainsi, il n'est pas possible de considérer l'équation (1) comme une forme générale de la vitesse d'une part à cause de la dépendance avec la température, et d'autre part parce que la fonction f( $\alpha$ ) est incompatible avec les modèles de germination-croissance lorsque la germination se produit à la surface des grains (Pijolat et Soustelle, 2005).

### III. Equation générale de la vitesse

Afin de modéliser correctement les réactions faisant intervenir à la fois la germination (en surface) et la croissance, toujours dans l'approximation de l'étape limitante<sup>1</sup>, il est possible d'utiliser une équation plus générale que l'équation (1), telle que :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi E(t, \phi, \gamma, r_0) \quad (2)$$

où  $\phi$  (qui s'exprime en mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) est fonction des variables thermodynamiques seulement (température, pression, activité, ...) et  $E(t, \phi, \gamma, r_0)$  (qui s'exprime en m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>) est fixée par la morphologie initiale et courante du système réactionnelle et est donc fonction du temps, de  $\phi$ , de la fréquence surfacique de germination (en nombre de germes m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), et des dimensions des grains ( $r_0$  = rayon pour des grains sphériques). La fonction  $\phi$  est également appelée réactivité surfacique de croissance. Dans les cas limites de modèles à germination instantanée, E, qui est une fonction du temps, peut également s'exprimer par une fonction uniquement de  $\alpha$  et de la morphologie initiale de la poudre, et on retrouve l'équation (1). Par exemple, dans le cas du modèle du « cœur rétrécissant » appliqué à des grains sphériques :

$$E = \frac{4\pi r_0^2}{n_0} \left( 1 - \frac{4\pi r_0^2}{n_0} \phi t \right)^2 = \frac{4\pi r_0^2}{n_0} (1 - \alpha)^{2/3} \quad (3)$$

où  $n_0$  est la quantité de solide initial.

Dans les cas complexes où ni la germination, ni la croissance ne sont instantanées, la fonction E peut prendre différentes formes calculées à partir d'hypothèses sur le type de croissance (isotrope<sup>2</sup> ou anisotrope<sup>3</sup>), le sens de développement de la nouvelle phase, le lieu de l'étape limitante de croissance et la forme des grains. L'établissement des lois et les expressions de E pour chaque modèle ont été explicités par Soustelle en 2006. Le tableau I rassemble les différentes possibilités pour les cas limites et complexes. Les lettres entre parenthèses signalent les modèles correspondant à l'équation (1) déjà utilisés par de nombreux auteurs.

<sup>1</sup> Il s'agit d'une étape élémentaire du mécanisme de croissance, excepté dans le cas de la croissance instantanée où l'étape limitante est une étape élémentaire du mécanisme de germination.

<sup>2</sup> La croissance est dite isotrope si le germe se développe à la même vitesse dans toutes les directions de l'espace.

<sup>3</sup> La croissance est dite anisotrope si dès qu'il est formé à la surface d'un grain, le germe se développe instantanément à la surface formant ainsi une mince couronne de nouvelle phase tout autour du grain avant de croître.

Les autres modèles sont originaux, excepté celui à germination-croissance isotrope qui est basé sur les travaux de Mampel repris par Delmon en 1969.

Tableau 1 : Liste des modèles cinétiques pris en compte dans le logiciel CIN3.

		Grains Sphériques	Grains cylindriques	Grains plaquettes
Croissance instantanée		(F <sub>1</sub> )	(F <sub>1</sub> )	(F <sub>1</sub> )
Germination instantanée	Développement interne	Interface interne (R <sub>3</sub> ) Interface externe Diffusion (D <sub>4</sub> )	Interface interne (R <sub>3</sub> ) Interface externe Diffusion (D <sub>2</sub> )	Interface interne Interface externe Diffusion (D <sub>1</sub> )
	Développement externe	Interface interne Interface externe Diffusion	Interface interne Interface externe Diffusion	Interface interne Interface externe Diffusion
Germination croissance anisotrope	Développement interne	Interface interne Interface externe Diffusion	Interface interne Interface externe Diffusion	Interface interne Interface externe Diffusion
	Développement externe	Interface interne Interface externe Diffusion	Interface interne Interface externe Diffusion	Interface interne Interface externe Diffusion
Germination croissance isotrope	Développement interne	Interface interne	Interface interne	Interface interne

#### IV. Simulation et optimisation avec CIN3

Dans le but de simuler les courbes cinétiques  $\alpha(t)$  et  $\frac{d\alpha}{dt}(t)$  relatives à chaque modèle, différents outils ont été développés dans notre laboratoire depuis 1990, dont le plus récent est CIN3 qui est un logiciel « libre » (N°FR001130014.000.SP.2009.000.30625) accessible sur demande<sup>4</sup>. Ce logiciel propose non seulement la simulation numérique de tous les modèles du tableau I, mais également la prise en compte d'une distribution de tailles de grains, un module d'optimisation numérique pour la recherche des valeurs de  $\gamma$  et  $\phi$  relatives à une courbe expérimentale donnée, et le calcul de courbes  $\alpha(t)$  et  $\frac{d\alpha}{dt}(t)$  dans des conditions de pression et température variables au cours du temps<sup>5</sup>. La figure 1 représente la page d'accueil de CIN3 dans laquelle doivent être entrés les paramètres liés à la poudre et les hypothèses du modèle choisi. Une ou plusieurs fenêtres graphiques permettent de visualiser les courbes calculées et expérimentales pour  $\alpha(t)$ ,  $\frac{d\alpha}{dt}(t)$  et  $\frac{d\alpha}{dt}(\alpha)$ .

<sup>4</sup> Pour disposer de CIN3, il suffit d'en faire la demande à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines en s'adressant à Loïc Favergeon ou Michèle Pijolat du LPMG - Centre SPIN.

<sup>5</sup> Dans ce cas, il faut disposer des lois de variation de  $\gamma$  et  $\phi$  avec la température et la pression.

The screenshot shows the CIN3 software interface with several panels:

- Poudre:** Includes buttons for 'Initialiser', 'Ouvrir', and 'Sauver sous'. Fields for 'Nom', 'REACTANT' (Volume molaire, Coefficient stoechiométrique), and 'PRODUIT' (Volume molaire, Coefficient stoechiométrique).
- Modèle Réaction:** Includes 'GEOMETRIE' (Forme: Aiguilles, Plaquettes, Sphères; Rayon, Longueur), 'Granulométrie' (Uni-classes, Poly-classes), and 'REACTION' (Germination, Croissance, Etape limitante, Développement).
- Mode de fonctionnement:** Includes 'MODE' (Simulation directe, Identification des paramètres) and 'PARAMETRES DE SIMULATION' (Temps final, Alpha, Nb de pas soustatié).
- Mesures:** Includes 'COMMENTAIRES', 'CALAGE' (Temps du début de la réaction), and a table for data entry with columns for t (s), Alpha, D\_Alpha, T (°C), and P (Pa).
- Modèle Température Pression:** Includes 'TEMPERATURE' and 'PRESSION' options (Isotherme, Non isotherme, Isobare, Non isobare).
- Modèle Phi Gamma:** Includes fields for Phi, Gamma, and A.
- Graphiques:** Includes a plot area and options for 'Dissocier', 'Assembler', and 'Superposer'.

Figure 1 : Page d'accueil de CIN3 où toutes les informations nécessaires à la simulation ou à l'identification des paramètres sont entrées.

Les figures 2 à 4 illustrent différentes applications possibles. Sur la Figure 2 sont représentées les courbes  $\alpha(t)$  avec des paramètres correspondant à la déshydratation du sulfate de lithium, pour un modèle limite de germination instantanée, dans le cas de grains sphériques à développement interne et d'une croissance limitée par une étape d'interface interne (modèle « R3 » du cœur rétrécissant) en considérant différents rayons de grains et une valeur de  $\phi$  égale à  $10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

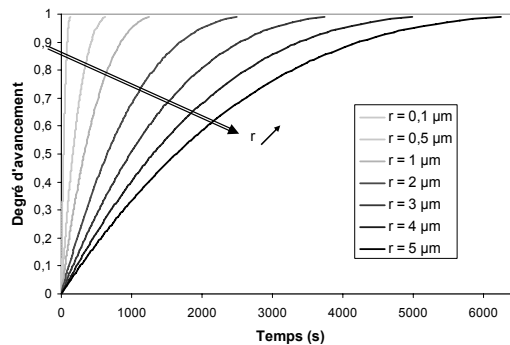


Figure 2 : Influence de la dimension du grain dans la cas d'un modèle de germination instantanée, croissance anisotrope limitée par une étape d'interface interne, à développement interne avec  $\phi=10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

La Figure 3a illustre le cas de la même réaction avec un modèle de germination-croissance anisotrope pour des grains sphériques, cylindriques et en plaquette avec une étape limitante d'interface externe, un développement externe et deux valeurs différentes de  $\phi$  ( $10^{-5}$  et  $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). Les courbes obtenues pour les mêmes données que précédemment avec le modèle de germination-croissance isotrope sont représentées sur la Figure 3b.

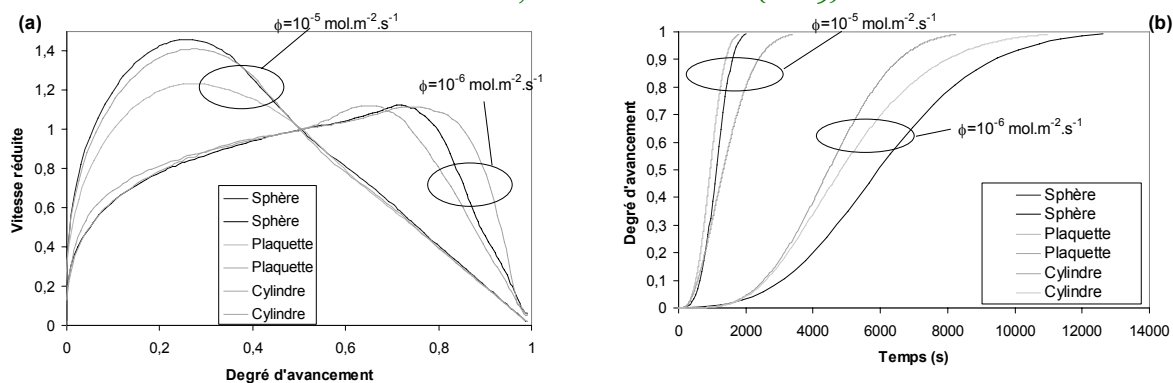


Figure 3 : (a) Courbes de vitesse réduite en fonction du degré d'avancement pour trois géométries et deux valeurs de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  dans la cas d'un modèle de germination-croissance anisotrope limitée par une étape d'interface externe, à développement externe.

(b) Courbes du degré d'avancement en fonction du temps pour trois géométries et deux valeurs de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  dans la cas d'un modèle de germination-croissance isotrope limitée par une étape d'interface interne, à développement interne.

Enfin, la Figure 4 montre un exemple d'optimisation des paramètres  $\gamma$  et  $\phi$  à partir d'une courbe expérimentale obtenue lors de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 280 hPa obtenue par Bouineau (1998). Le logiciel CIN3 permet de déterminer les valeurs suivantes pour la fréquence surfacique de germination et la réactivité surfacique de croissance :  $\gamma = 4,36.10^7$  germes.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $\phi = 6.10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> en utilisant un modèle de germination-croissance anisotrope limitée par une étape d'interface interne, avec développement interne sur des sphères de rayon 1µm.

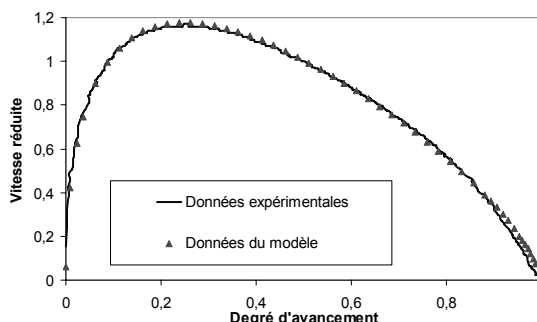


Figure 4 : Résultats de l'optimisation des grandeurs cinétiques  $\gamma$  et  $\phi$  pour une courbe expérimentale obtenue par thermogravimétrie lors de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 280 hPa.

## V. Conclusions

L'originalité de l'approche décrite dans cet article consiste à une généralisation de l'équation de vitesse afin de mieux traduire la réalité physique en termes de variation avec les variables thermodynamiques et de déroulement topographiques des processus de germination et de croissance. Une quarantaine de modèles analytiques sont accessibles au moyen du logiciel libre CIN3 accessible sur demande et dont les sources ont été déposées en mars 2009. Les courbes calculées pour  $\alpha(t)$ ,  $\frac{d\alpha}{dt}(t)$  et  $\frac{d\alpha}{dt}(\alpha)$  sont à confronter aux résultats d'expériences se déroulant dans des conditions de température et pressions uniformes dans l'espace occupé par la poudre. Pour simuler des réacteurs hétérogènes dans lesquels le milieu granulaire en réaction est tel que les échanges de matière et de chaleur conduisent à des variations temporelles et spatiales de la température et des pressions de gaz, il est nécessaire de réaliser un couplage entre la cinétique d'un ensemble de grains calculée selon les modèles analytiques



*XII<sup>o</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés Pour relever les défis industriels du XXI<sup>e</sup> siècle A la croisée des Sciences et des Cultures, Marseille : France (2009)*

de CIN<sub>3</sub> et la résolution par éléments finis des équations bilans de matière et de chaleur au sein du réacteur. Cette modélisation fait l'objet du nouveau logiciel appelé CIN<sub>4</sub> développé en collaboration avec la société Astek (Favergeon *et al.* 2009).

## Références

- Bouineau V., 1998, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.  
Delmon, B., Eds. Technip 1969, Introduction à la cinétique hétérogène, p. 397.  
Favergeon L., Morandini J., Jacquier S., Soustelle M. et Pijolat M., 2009, Récents Progrès en Génie des Procédés (Actes du Congrès SFGP, Marseille 2009).  
Galwey, A.K. et Brown, M.E., Eds 1999, Thermal Decomposition of Ionic Solids. Elsevier, Amsterdam.  
Mampel, K., L., 1940, Z. Phys. Chem. A 187, 235.  
Pijolat, M. et Soustelle, M., 2008, Thermochemica Acta 478, 34.  
Pijolat, M. et Soustelle, M., 2005, Thermochemica Acta 439, 86.  
Sharp, J. H., Brindley, G. W. et Achar, B. N. N., 1966, J. Amer. Ceram. Soc. 49, 379.  
Soustelle, M. et Pijolat, M., 1997, Solid State Ionics 95, 33.  
Soustelle, M., Ed. Lavoisier 2006, Cinétique Hétérogène 2.  
Vyazovkin, S., 2000, New J. Chem. 24, 913.

## Remerciements

Les auteurs remercient Grégory Six et Eric Touboul du centre G2I de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne pour leur contribution à la réalisation du logiciel, ainsi que Sandra Jacquier pour la recherche des erreurs de programmation. Le logiciel CIN<sub>3</sub> est le fruit du projet « INFOTHERM » qui a été financé de 2000 à 2003 par Pechiney (actuellement RioTinto Alcan), Comurhex (Areva) et le CEA.