

Modélisation cinétique non isotherme de la déshydroxylation de la kaolinite

Michèle Pijolat, Stéphane Perrin, Françoise Valdivieso, Eric Touboul, Michel
Soustelle, Kais Nahdi

► **To cite this version:**

Michèle Pijolat, Stéphane Perrin, Françoise Valdivieso, Eric Touboul, Michel Soustelle, et al.. Modélisation cinétique non isotherme de la déshydroxylation de la kaolinite. XXXV^o JCEH (Journées d'Etudes sur la Cinétique Hétérogène), Mar 2004, Saclay (92), France. 2004. <EMSE-00610854>

HAL Id: EMSE-00610854

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/EMSE-00610854>

Submitted on 4 Jul 2012

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.

(2005)

MODELISATION CINETIQUE NON ISOTHERME DE LA DESHYDROXYLATION DE LA KAOLINITE

Michèle Pijolat^{1*}, Stéphane Perrin¹, F. Valdivieso¹, Eric Touboul¹, M. Soustelle¹
et Kaïs Nahdi²

1- Ecole Nationale Supérieure des Mines, 158 cours Fauriel,
42023 St-Etienne Cedex, France

2- Faculté des Sciences de Bizerte, Département de Chimie, 7021 Zarzouna, Bizerte, Tunisie

Résumé. L'étude cinétique d'une transformation de solide par germination-croissance (en l'occurrence la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite) a été réalisée dans le but de construire un modèle permettant de calculer la vitesse dans des conditions non isothermes (mais isobares). La démarche est basée sur un modèle cinétique établi lors d'une étude antérieure pour des conditions isotherme et isobare, selon une compétition entre les processus de germination et de croissance anisotrope de la métakaolinite, la croissance étant limitée par une étape de diffusion dans la couche de métakaolinite formée. La modélisation isotherme fournit les expressions de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance en fonction des variables intensives (P_{H_2O} et T), et de plus la distribution de tailles de grains est prise en compte dans le calcul de la vitesse. En utilisant ces lois de variation, et connaissant le profil de température au cours du temps, il est possible de calculer la vitesse à tout instant. La confrontation des courbes cinétiques expérimentales non isothermes aux résultats des calculs démontre la validité de la démarche, tout en mettant en évidence la nécessité de progresser dans la connaissance du processus de germination.

INTRODUCTION

La déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite se produit vers 420-550°C selon la réaction bilan: $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8 \rightarrow Si_4Al_4O_{14} + 4H_2O$. De nombreux auteurs avaient étudié cette réaction: les études cinétiques réalisées, soit en condition isotherme, soit en programmation linéaire de température, utilisaient des lois classiques de germination ou croissance instantanée [1], et conduisaient à des modèles divergents selon les auteurs. Nous avons effectué les expériences dans des conditions de température et pression de vapeur d'eau fixées et montré que la transformation est en fait le résultat d'une compétition entre les processus de germination et de croissance [2, 3]. Dans le modèle proposé, la germination se produit aléatoirement à la surface des grains, et chaque germe apparu se développe infiniment rapidement tout autour de la surface des grains (croissance anisotrope), la croissance radiale étant plus lente et limitée par la diffusion d'ions hydroxydés dans la couche de métakaolinite. Le schéma de la Figure 1 représente les grains (assimilés à des cylindres de faible épaisseur) à deux degrés d'avancements différents de la poudre, (a) $\alpha \approx 0$, (b) $\alpha > 0,1$.

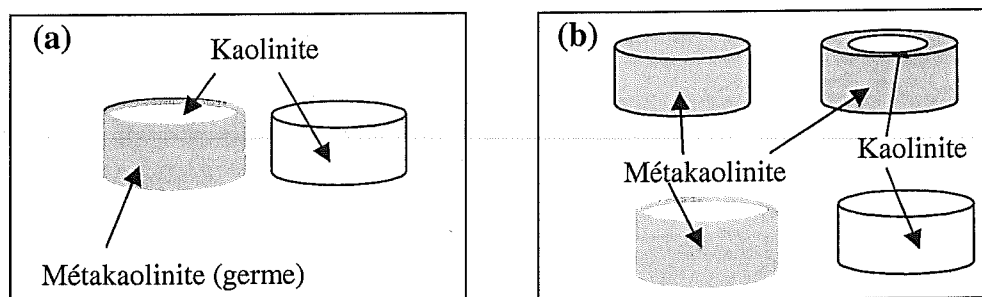


Figure 1. Grains de kaolinite en cours de transformation.

L'ajustement du modèle aux expériences permet de déterminer les valeurs de la fréquence de germination (γ , $\text{nbre m}^{-2} \text{s}^{-1}$) et de la réactivité de croissance (ϕ , $\text{mole m}^{-2} \text{s}^{-1}$) pour chaque

couple (P_{H_2O} et T). Puis à l'aide de mécanismes en étapes élémentaires, et sur la base de l'approximation de l'étape limitante pour chacun des deux processus, il est possible de proposer (en accord avec les variations expérimentales) des expressions de la fréquence de germination et de la réactivité de croissance en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau [2, 3]. Ces résultats sont donnés à la Figure 2.

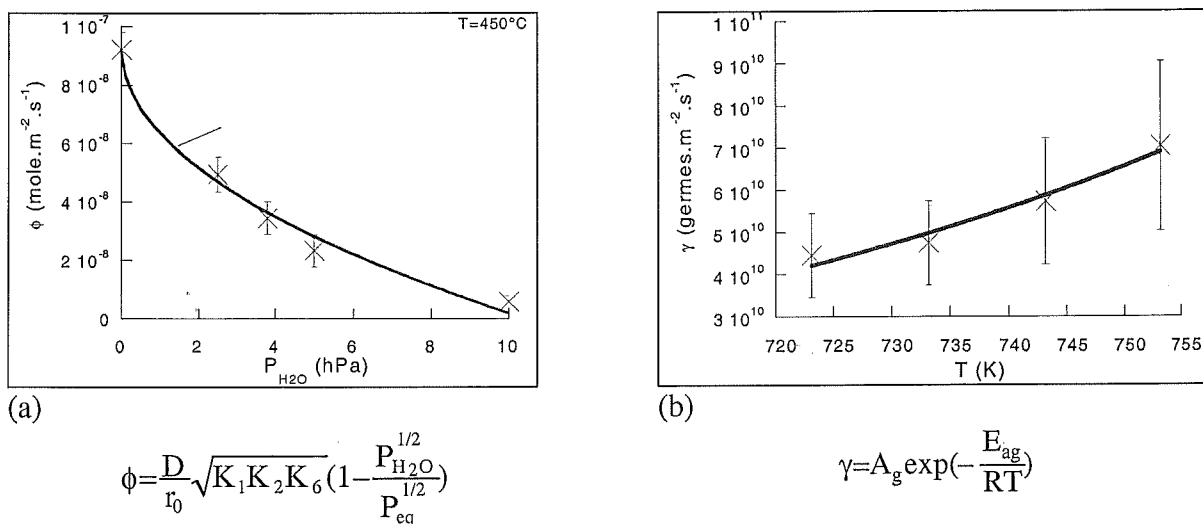


Figure 2. Variations de la réactivité de croissance (a) et de la fréquence de germination (b) avec la température et la pression [2, 3].

Dans cette première étude, les courbes cinétiques étaient obtenues en fixant d'abord la pression de vapeur d'eau dans la thermobalance, puis en augmentant rapidement la température jusqu'à la valeur désirée afin de réaliser les expériences dans des conditions isothermes et isobares. Toutefois, la durée pendant laquelle variait la température au tout début de la transformation n'était pas négligeable, ce qui avait pour effet d'acquies le début des courbes expérimentales (typiquement pour des valeurs du degré d'avancement entre 0 et 0,2) dans des conditions isobares mais non isothermes. L'objectif de ce travail était de tenir compte in fine des variations de la température dans le calcul de la vitesse de réaction (en utilisant le modèle établi et les expressions de γ et ϕ (cf. Figure 2)), y compris pour des expériences à variation de température contrôlée.

ECHANTILLONS ET MODE OPERATOIRE

La poudre de kaolinite observée au microscope électronique à balayage apparaît sous forme de plaquettes plus ou moins hexagonales (Figure 3) d'épaisseur environ égale à $0,05 \mu\text{m}$. La distribution de tailles a été évaluée sur la base d'une loi normale de rayon moyen calculé à partir de la surface spécifique ($18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

L'étude expérimentale de la déshydroxylation a été réalisée à l'aide d'une thermobalance symétrique SETARAM MTB10⁻⁸ sous pression fixée de vapeur d'eau entre 2,5 et 10 mbars. L'échantillon de 20 mg environ de kaolinite est introduit dans la thermobalance, puis porté à 150°C sous vide dynamique avant d'introduire la vapeur d'eau.

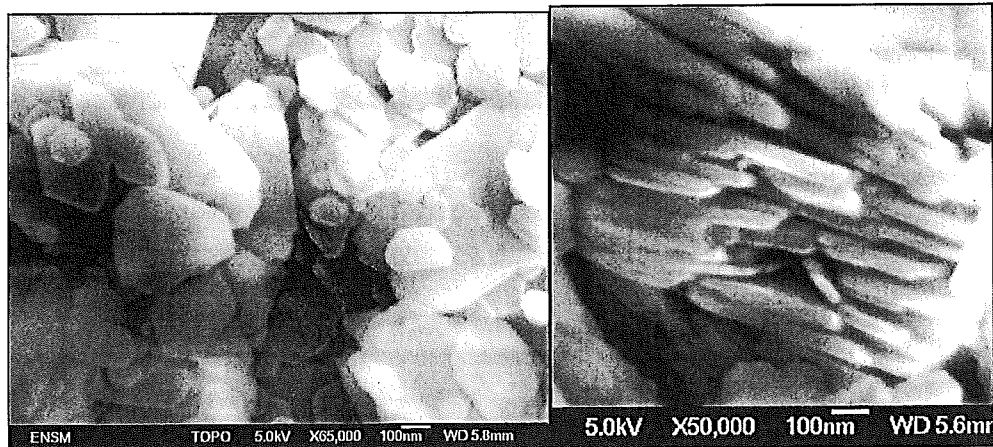


Figure 3. Micrographies mettant en évidence la géométrie en plaquettes de la poudre de kaolinite initiale

Parallèlement, le four est d'abord chauffé en position basse jusqu'à la température d'étude de la réaction, qui est comprise entre 450°C et 500°C, puis remonté rapidement afin de démarrer la réaction. Un thermocouple placé sous le creuset indique qu'il faut à peu près 300 secondes pour que l'échantillon atteigne la température du four: le début de la réaction n'est donc pas en condition isotherme. Cependant, pour l'étude en condition isotherme [2, 3], nous avons supposé qu'au temps "zéro" l'échantillon était déjà à la température de consigne. Des expériences ont également été réalisées en programmation de température. Le protocole expérimental est similaire à celui décrit précédemment mais au lieu de remonter rapidement le four pour démarrer la réaction, une programmation de la température était effectuée à vitesse constante jusqu'à un palier.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La Figure 4 représente les courbes expérimentales de la vitesse en fonction du degré d'avancement obtenues à différentes températures pour une même pression de vapeur d'eau (2,5 hPa). Les courbes en pointillé ont été calculées avec le modèle de transformation par germination-croissance anisotrope et ajustées au mieux aux courbes expérimentales, tracées seulement en condition isotherme.

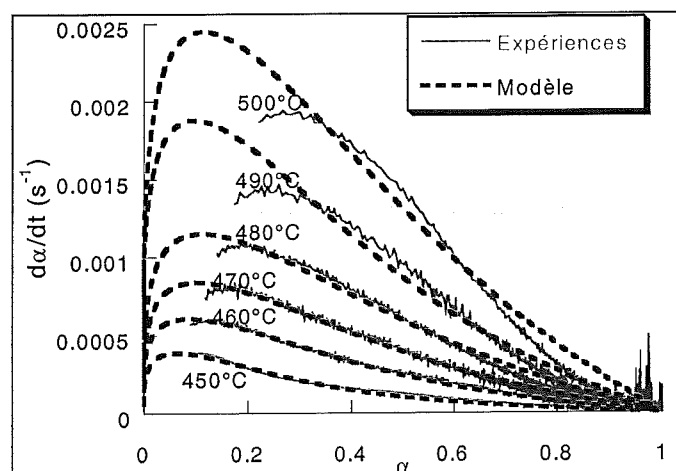


Figure 4. Ajustement des courbes de vitesse calculée aux courbes expérimentales pour différentes températures ($P_{H_2O}=2,5$ hPa)

Un exemple d'expérience avec programmation de température est présenté sur la Figure 5 pour une vitesse de programmation de température de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 500°C suivi d'un palier isotherme. La pression partielle de vapeur d'eau est fixée à $2,5\text{ hPa}$ dès la température ambiante.

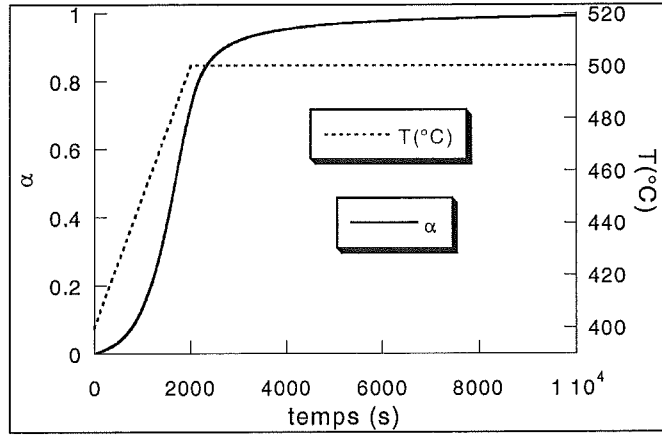


Figure 5. Vitesse expérimentale en fonction du temps pour une programmation de température de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 500°C ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5\text{ hPa}$)

taille police

MODELISATION

1. Principe du calcul de la vitesse

Le calcul de la vitesse pour un modèle de germination-croissance anisotrope à développement interne avec une étape limitante de diffusion pour la croissance, et des grains cylindriques de même taille, conduit à l'expression de la vitesse en conditions isotherme et isobare suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Vm_K\phi\gamma s_0}{r_0} \int_0^t \frac{\exp(-\gamma s_0\tau) - 4}{\ln(1-\beta(t,\tau))} d\tau \quad (1)$$

$\beta(t,\tau)$ est le degré d'avancement d'un grain né à τ et est solution de l'équation :

$$\beta + (1-\beta)\ln(1-\beta) = \frac{4Vm_K\phi}{r_0} (t-\tau) \quad (2)$$

En résolvant le système d'équations (1) et (2), par l'utilisation d'un calcul numérique réalisé sous MATLAB 5.3, il est possible d'obtenir la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ en fonction du temps et, par intégration de celle-ci, l'expression du degré d'avancement. L'introduction d'une distribution granulométrique $g(r)$ dans le calcul de la vitesse est réalisé en exprimant la vitesse sous la forme:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{d\alpha(t,r)}{dt} g(r) d(r) \quad (3)$$

r_{\min} est le rayon des plus petits grains et r_{\max} le rayon des plus gros.

En condition non isotherme, l'expression de la vitesse se déduit simplement de l'équation (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(t) \int_0^t \gamma(\tau) s_0 \exp(-s_0 \int_0^\tau \gamma(x) dx) \frac{4Vm_K}{r_0} \frac{1}{\ln(1-\beta(t,\tau))} d\tau \quad (4)$$

avec :

$$\beta + (1-\beta)\ln(1-\beta) = \frac{4Vm_K}{r_0} \int_\tau^t \phi(t) dt \quad (5)$$

Pour chaque expérience, nous connaissons (grâce au thermocouple de mesure) la température au niveau de l'échantillon au cours du temps : $T(t)$. Ainsi, à partir des expressions de γ et ϕ (cf. Figure 2), les fonctions $\phi(t)$ et $\gamma(t)$ sont connues. Il est alors possible de calculer, à l'aide du système d'équations (4) et (5), la vitesse de la réaction lorsque la température varie au cours du temps.

2. Expériences où la température varie rapidement au début de la réaction

Sur la Figure 4, on peut constater que plus la température de réaction est élevée, plus les courbes calculées s'écartent des courbes expérimentales. Cet effet est normal puisque la durée de la partie de réaction non isotherme est d'autant plus importante que la température est élevée. La Figure 6 présente le résultat du calcul (sans ajustement) de la vitesse selon la méthode exposée en 1. pour une expérience réalisée à 490°C sous 2,5 hPa. La variation de la température enregistrée depuis le début de l'expérience et utilisée pour le calcul est également représentée sur cette figure.

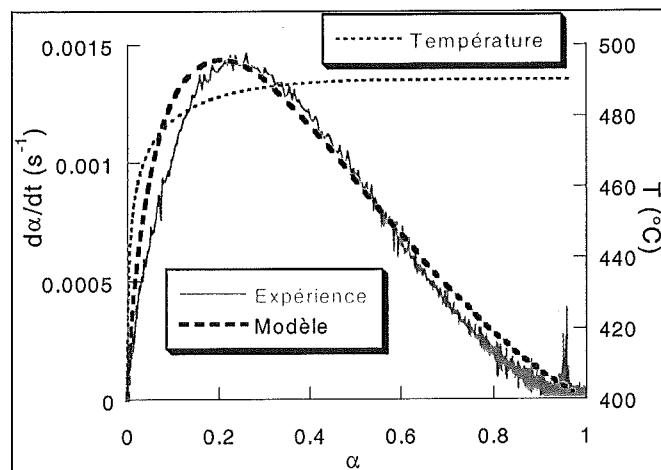


Figure 6. Vitesse expérimentale à 490°C et pour $P_{H_2O}=2,5$ hPa et vitesse calculée à l'aide du modèle non isotherme

) taille police

Nous pouvons conclure à un assez bon accord entre la vitesse théorique et la vitesse expérimentale sur tout le domaine réactionnel, ce qui n'était pas le cas avec le modèle isotherme (cf. Figure 4).

3. Expériences en programmation de température

Les figures 7 a, b et c représentent les vitesses calculées et expérimentales pour différentes programmations en température :

- une programmation de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ suivie d'un palier à 450°C sous 2,5 hPa de vapeur d'eau (figure 7 a),
- une programmation de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ suivie d'un palier à 480°C sous 2,5 hPa de vapeur d'eau (figure 7 b),
- une programmation de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ suivie d'un palier à 500°C sous 2,5 hPa de vapeur d'eau (figure 7 c).

Comme on le voit sur ces trois figures, il existe à chaque fois des écarts entre les courbes calculées et les courbes expérimentales.

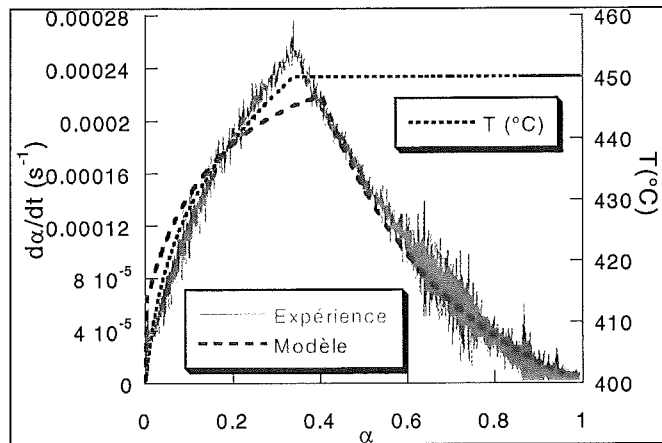


Figure 7 a. Vitesse calculée et vitesse expérimentale pour une programmation de température de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 450°C ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5 \text{ hPa}$)

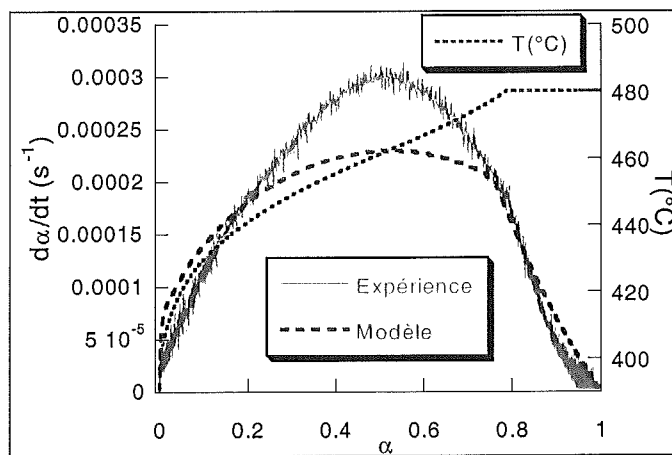


Figure 7 b. Vitesse calculée et vitesse expérimentale pour une programmation de température de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 480°C ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5 \text{ hPa}$)

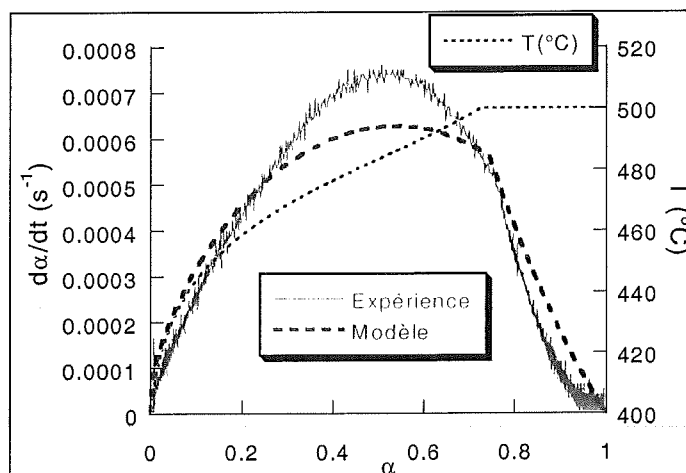


Figure 7 c. Vitesse calculée et vitesse expérimentale pour une programmation de température de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 500°C ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5 \text{ hPa}$)

Les différences entre les vitesses calculée et expérimentale peuvent être expliquées en considérant l'imprécision sur les valeurs de la réactivité surfacique de croissance et surtout sur celles de la fréquence surfacique de germination.

4. Impact des incertitudes sur γ et ϕ

L'erreur sur la détermination de γ et ϕ à partir de la modélisation isotherme et isobare a été évaluée en se basant sur la qualité des ajustements des courbes de vitesse pour un intervalle de valeurs donné. En fait il s'avère que l'erreur estimée sur la réactivité surfacique de croissance est plus faible que celle estimée sur la fréquence surfacique de germination (cf. Figure 2).

A partir de l'erreur ainsi estimée, nous pouvons déterminer deux nouvelles courbes de variation de ϕ et γ en fonction de la température. Ces courbes correspondent aux variations maximale (cf. Figure 8, courbes 1 et a) et minimale (cf. Figure 8, courbes 2 et b) de ϕ et γ dans le domaine de température considéré.

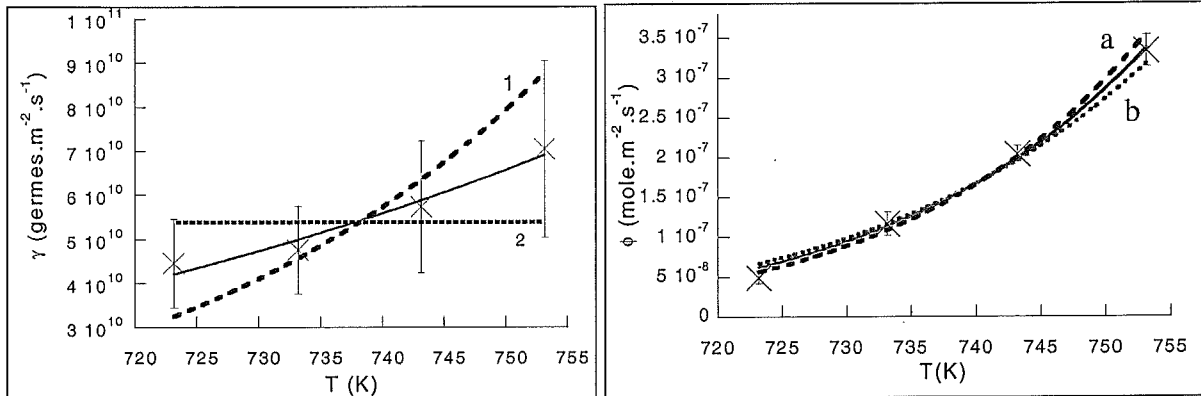


Figure 8. Nouvelles lois de $\gamma(T)$ et $\phi(T)$ en tenant compte de l'erreur expérimentale

Les vitesses calculées à partir de ces lois sont comparées sur les Figures 9 a, b et c, d'une part aux courbes expérimentales, et d'autre part aux courbes calculées précédemment.

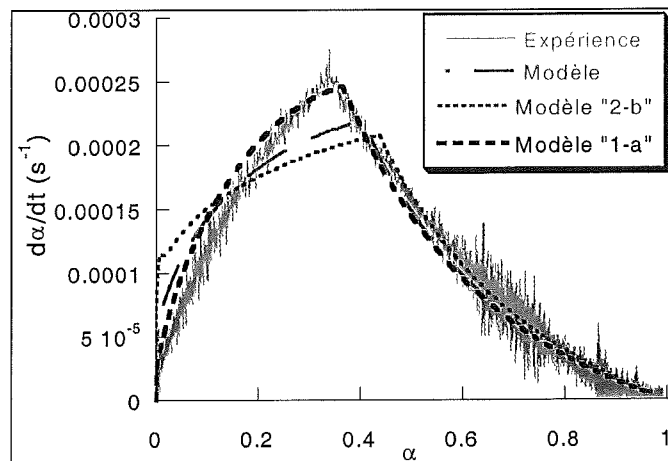


Figure 9 a. Vitesse expérimentale et vitesse calculée en tenant compte de l'erreur sur les valeurs de ϕ et γ (conditions d'expérience: cf. légende Figure 7 a)

La figure 9 a, correspondant à une programmation en température de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 450°C , montre un bon accord entre la vitesse expérimentale et la vitesse calculée avec les variations de ϕ et γ les plus grandes (courbe « 1-a ») en fonction de la température. Avec ces mêmes lois, la figure 9 b montre, pour une programmation en température de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 480°C , que la vitesse calculée est en assez bon accord avec la vitesse expérimentale, bien que la vitesse maximale expérimentale soit un peu supérieure. Pour l'expérience réalisée avec une programmation de température jusqu'à 500°C (Figure 9 c), il semble que le "modèle 1-a" donne encore le meilleur résultat bien qu'il existe des écarts entre les deux courbes.

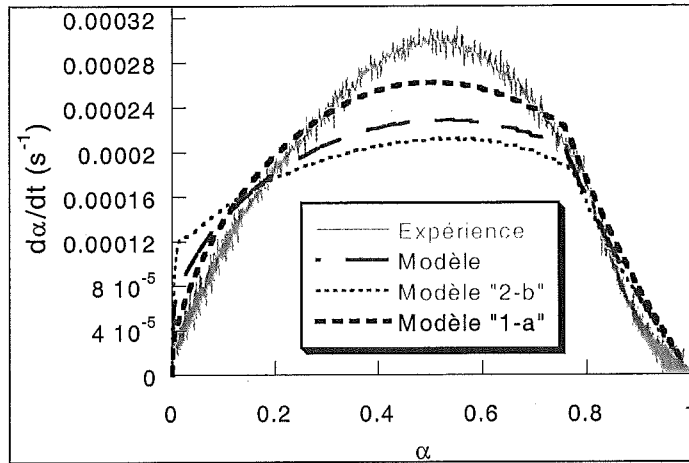


Figure 9 b. Vitesse expérimentale et vitesse calculée en tenant compte de l'erreur sur les valeurs de ϕ et γ (conditions d'expérience: cf. légende Figure 7 b)

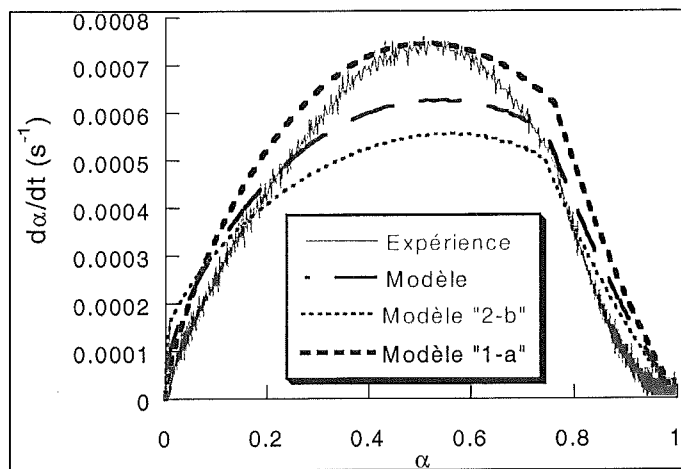


Figure 9 c. Vitesse expérimentale et vitesse calculée en tenant compte de l'erreur sur les valeurs de ϕ et γ (conditions d'expérience: cf. légende Figure 7 c)

De manière générale, la différence entre les courbes théoriques issues des deux « modèles extrêmes » montre bien que les erreurs estimées sur les valeurs de ϕ et surtout de γ jouent un rôle important sur la forme des courbes cinétiques de vitesse en condition non isotherme. Si la loi de réactivité de croissance a été validée par ailleurs en utilisant la méthode des décrochements [2, 3], la détermination de la loi de germination pose plusieurs problèmes:

- les valeurs de γ ont été obtenues en ajustant un modèle isotherme à des courbes expérimentales avec une variation de température en début de réaction, d'où une source d'erreur systématique,
- la germination est supposée se dérouler loin des conditions d'équilibre, car le terme d'écart à l'équilibre $(1-P/P_{geq})$ est pris égal à 1. Si cette hypothèse est vérifiée pour les expériences à des températures supérieures à 450°C, il n'est pas évident qu'elle le soit pour des températures inférieures (ce point pose également la question de la signification de la pression d'équilibre pour le processus de germination),
- le mécanisme de germination proposé ne permet pas de prédire la nette augmentation de la fréquence de germination constatée lorsque la pression de vapeur d'eau d'expérience se rapproche de la valeur d'équilibre de la réaction bilan [2, 3].

Nous pouvons donc conclure que les écarts entre modèle et expérience proviennent essentiellement de la difficulté de connaître précisément la loi de variation de la fréquence surfacique de germination.

CONCLUSIONS

L'objectif de cette étude sur la déshydroxylation de la kaolinite était de calculer la vitesse de réaction en condition non isotherme, en utilisant un modèle de germination-croissance anisotrope validé par une étude isotherme préalable. Cette démarche s'est révélée fructueuse car elle permet d'une part de mieux représenter les vitesses mesurées lors d'expériences effectuées avec une variation de température initiale involontaire, d'autre part de calculer *a priori* les courbes de vitesse pour des expériences avec variation contrôlée de la température.

Il est important de souligner que la vitesse en condition non isotherme pourrait également être calculée pour des expériences non isobares selon le même principe, et que la démarche proposée s'appuie sur un modèle de connaissance de la réaction, offrant ainsi des possibilités de modélisation de réacteurs à une plus grande échelle.

Enfin, cette étude met en évidence la nécessité de progresser dans la compréhension du processus de germination, aussi bien du point de vue thermodynamique que cinétique.

NOTATIONS

γ : fréquence surfacique de germination, en nbre de germes $m^{-2} s^{-1}$

ϕ : réactivité surfacique de croissance, en mole $m^{-2} s^{-1}$

\times D: coefficient de diffusion des ions hydroxydes (OH) dans la métakaolinite

r_0 : rayon (moyen) des grains cylindriques de kaolinite

K_1, K_2, K_6 : constants d'équilibre des étapes élémentaires 1, 2 et 6 du mécanisme de croissance [2, 3]

P_{eq} : pression d'équilibre kaolinite – métakaolinite à la température d'expérience (croissance)

P_{geq} : pression d'équilibre pour la germination de la métakaolinite à la surface de la kaolinite

A_g : terme pré-exponentiel de la fréquence de germination [3]

E_{ag} : énergie d'activation apparente de germination [3]

V_{mK} : volume molaire de la kaolinite.

s_0 : section (moyenne) des grains cylindriques ($=4\pi r_0^2$)

REFERENCES

- \int [1] Sharp, J. H., Brindley, G. W., Achar, B. N. N., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 379
- [2] Nahdi, K., Perrin, S., Pijolat, M., Rouquerol, F., Ariguib, N., Ayadi, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002), 1972-7
- [3] S. Perrin, "Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobars. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octo-oxyde d'uranium par l'hydrogène", Thèse, Saint-Etienne (2002)