

SUR DES CAUSES D'ERREURS LORS DE DETERMINATIONS
PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES PARAMETRES
CINETIQUES DE DIVERSES REACTIONS*

R. FRÉMONT-LAMOURANNE, E. BRETEY et H. GUÉRIN

avec la collaboration de J. MASSON et Y. GRILLET

*Université de Paris, Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles;
Centre Scientifique d'Orsay, 91405 Orsay, France*

(Reçu le 29 Juin 1972)

Thermogravimetric analysis is widely used to determine the kinetic parameters of heterogeneous reactions. When this method is applied, the experimental conditions are chosen so that the study is not disturbed by external diffusion. In this paper some other sources of error are emphasized which can affect the determination of the kinetic parameters, and which are related to the influence of the atmosphere in which the reaction takes place and to the physico-chemical mechanism of the reaction itself.

Comme le souligne Vallet [1] dans un ouvrage récent, la thermobalance, depuis les travaux originaux de Guichard [2], a été utilisée pour de très nombreuses recherches, les uns mettant en pratique l'analyse thermogravimétrique en température croissante,** les autres, l'analyse thermogravimétrique isotherme.

Les essais d'analyse thermogravimétrique en température croissante peuvent donner lieu à certaines erreurs, en particulier celle consistant à travailler avec une loi de chauffe si rapide qu'elle masque certaines décompositions comme l'a souligné Duval [3], mais que nous avons encore constaté récemment [4]. Cependant nous nous limiterons aux essais de thermogravimétrie isotherme qui sont couramment mis à profit pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions: vitesse, réactivité, énergie d'activation et ordre de réaction.

Nous nous proposons de souligner certaines causes d'erreurs que nous avons eu l'occasion de constater, et qui proviennent soit de l'appareillage, soit de l'influence de la nature du gaz vecteur, soit encore de l'action des gaz réagissants.

Les grandeurs définies dans l'article sont:

V = vitesse; $V = - \frac{dm}{dt}$ en pour cent h^{-1} avec dm , perte moyenne de masse pendant le

temps dt , à un taux d'avancement constant,

R = réactivité ou vitesse de réaction massique en $mg h^{-1} g^{-1}$,

$R = \frac{-dm}{dt} \times \frac{1}{m_t}$ avec m_t , la masse à l'instant t de la réaction,

E = énergie d'activation apparente en Kcal,

n = ordre.

* Mémoire présenté aux "journées annuelles" de la Société Chimique à Lille le 17 mai 1972.

** Thermogravimétrie en température croissante ou thermogravimétrie "vraie" (d'après P. Vallet).

Erreurs inhérentes à l'appareillage

Généralement les auteurs qui utilisent une thermobalance, se placent dans des conditions expérimentales telles que, même en utilisant un réacteur "en cul de sac", les phénomènes de transfert de matière par diffusion externe, ne puissent limiter la réaction étudiée (L'Homme [5]). Cependant Delmon [6] considère qu'avec la plupart des réacteurs de ce type, il existe des gradients de composition qui rendent les résultats cinétiques très difficiles à interpréter. Toutefois lorsque l'emploi de tels réacteurs est opportun nous devons nous placer dans des conditions telles que la diffusion du gaz produit soit extrêmement rapide par rapport à la réaction chimique, c'est-à-dire que la couche de réactif pulvérulent soit de faible épaisseur, dans une nacelle à bords peu élevés. C'est dans de telles conditions que nous avons fait l'étude de la réaction entre deux solides, carbone et sesquioxyde de chrome [7].

Dans la majorité des expériences, il est préférable d'utiliser un panier poreux constitué par des fils de platine tels que celui préconisé par Bastick [8] et Pannetier [9] et signalé à nouveau par Karkhanavala [10], ou en fils de silice (Guérin et Rebaudières [11]).

Un creuset de platine permet également un meilleur transfert de chaleur vis-à-vis du gaz environnant, comme l'a constaté Richer [12] dans la décomposition du carbonate de calcium.

La nature du creuset peut intervenir dans la réaction elle-même; Guérin et coll. [11] ont montré que la catalyse, par le platine, de l'oxydation du monoxyde de carbone, perturbait les résultats cinétiques de l'oxydation par l'oxygène des carbones. La combustion du monoxyde de carbone étant exothermique, l'emploi d'un panier en platine produit une élévation de la température des grains de carbone au voisinage du platine.

Pour éviter tout phénomène de rétrodiffusion analogue à celui que nous avons observé lors d'essais d'oxyréactivité de charbon de bois avec une thermobalance ordinaire (par exemple Adamel H. T. type 1) nous utilisons, dans le cas de carbones très réactifs, une thermobalance étanche (modèle Adamel 59 type 2). Nous notons que celle-ci a un grand volume mort (de dix litres environ), ce qui peut présenter un inconvénient.

Des auteurs [13] indiquent en effet que la substitution d'un courant de gaz carbonique de 25 lh^{-1} par un courant d'azote, est complète en deux minutes environ; or nous avons constaté avec une telle balance [14] que lorsqu'on fait varier la teneur d'un mélange connu de gaz vecteur, la composition des gaz à la sortie de la thermobalance n'atteint la valeur prévue qu'après un laps de temps assez long. La figure 1 montre, en fonction du temps, l'évolution du taux de dioxyde de carbone à la sortie de cette thermobalance, mesurée par absorption dans l'infrarouge, à la suite de quatre changements de composition, avec un débit de 36 lh^{-1} , à la température ambiante. Notons que la circulation gazeuse est ascendante.

Avec une telle thermobalance, les déterminations d'ordre ne peuvent donc pas

être réalisées en changeant de gaz au cours de la même expérience, le taux d'avancement de la réaction variant pendant cette opération. Pour déterminer un ordre, il est nécessaire de disposer d'une thermobalance de faible volume.

L'utilisation des thermobalances s'opérant généralement avec une circulation de gaz, on est amené à se préoccuper de la température de celui-ci. Sa préchauffe, en garnissant la partie supérieure du tube laboratoire ("le manchon") de mor-

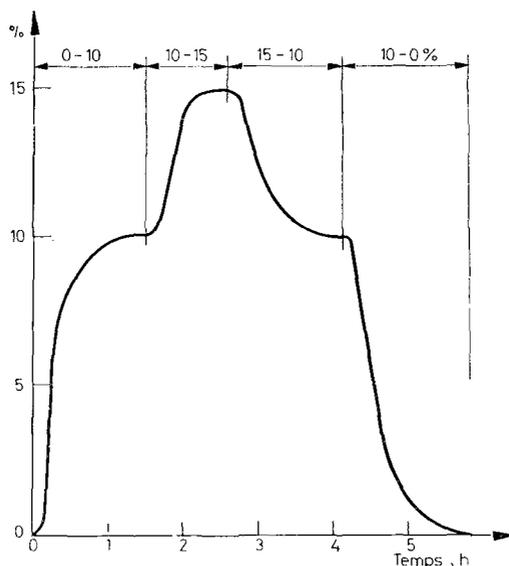
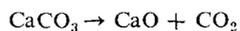


Fig. 1. Evolution du taux de dioxyde de carbone à la sortie de la thermobalance, à 25°; débit (N₂ + CO₂): 600 cm³ · mn⁻¹

Tableau 1

Problème de la préchauffe des gaz
Décomposition du carbonate de calcium



Nature des gaz	Vitesse, % h ⁻¹ *		
	He	N ₂	Ar
sans remplissage**	12.8	7.5	6.9
avec remplissage	11.7	6	6.3

* la précision sur la vitesse est de 5%

** remplissage par des morceaux de silice de taille quelconque

granulométrie CaCO₃: 0.050--0.200 mm

débit du gaz vecteur: 36 lh⁻¹

température de stabilisation: 600° ± 2°

ceaux de silice, pouvait paraître favorable. Ainsi que d'autres auteurs [15], nous avons utilisé au laboratoire [16], un tel procédé. Le calcul montre qu'il n'est effectivement valable que pour des billes de même taille, de dimension déterminée et avec un empilement peu compact, tels que: $r < 0.39 R$, r représentant le rayon de la bille et R le rayon du tube de remplissage. Dans des conditions différentes, nous obtenons un résultat contraire à celui escompté comme l'indique le tableau 1.

Influence de la nature des gaz vecteurs

Lors d'essais de pyrolyse sous atmosphère de gaz inerte des pyroarsénates alcalino-terreux nous avons remarqué que la vitesse de décomposition des produits examinés était différente selon que l'on opérait dans l'air ou dans l'azote [4]. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence de la nature des gaz vecteurs sur divers types de réactions [17].

Lorsque l'on considère une réaction de type:



c'est-à-dire, une pyrolyse, on observe une vitesse plus importante dans l'hélium, que dans l'azote ou dans l'argon (tableau 2-3-4).

Tableau 2

Influence de la nature des gaz vecteurs
Décomposition du carbonate de calcium
 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

forme CaCO_3	Vitesse, % h ⁻¹	
	calcite	aragonite
vide	42.6	
He	12.8	11.9
N ₂	7.5	5.3
Ar	6.9	
O ₂	6.3	

granulométrie CaCO_3 : 0.050-0.200 mm

débit du gaz vecteur: 36 lh⁻¹

température de stabilisation: 600° ± 2°

Cette étude a été réalisée sur une thermobalance Adamel H. T. type 1.

La vitesse apparente calculée correspondrait donc à un processus de diffusion interne.

Murasihi [18] a signalé récemment l'influence de la nature de l'atmosphère sur la vitesse de décomposition du carbonate de cadmium.

Nous avons constaté des résultats analogues dans le cas des déshydratations de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou de $\text{NaSrAsO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Tableau 3

Influence de la nature des gaz vecteurs
Décomposition du méta-arséniate de strontium



Atmosphère	Température de stabilisation, °C*	V, % h ⁻¹
He	675	2.9
	700	8.7
N ₂	675	2.1
	700	6.3
CO ₂	675	1.9
	700	5.3

granulométrie Sr(AsO₃)₂: 0.050–0.200 mm

débit du gaz vecteur: 18 lh⁻¹

* la température est donnée à ± 2°

Tableau 4

Influence de la nature des gaz vecteurs
Décomposition du pyroarséniate de strontium



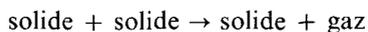
Atmosphère	Température de stabilisation, °C*	V, % h ⁻¹
He	900	9.6
	925	11.7
N ₂	900	8.3
	925	13
Ar	900	5.7
	925	9.3

granulométrie Sr₂As₂O₇: 0.050–0.200 mm

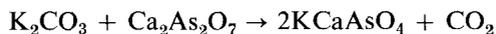
débit du gaz vecteur: 18 lh⁻¹

* la température est donnée à ± 2°

Considérons une réaction du type:



telle que:



qui a été opérée à 590°.

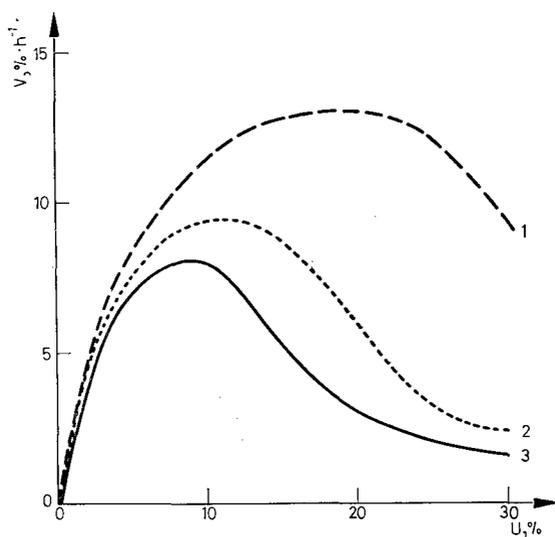


Fig. 2. Etude thermogravimétrique de la réaction dans l'état solide: $K_2CO_3 + Ca_2As_2O_7 \rightarrow 2KCaAsO_4 + CO_2$, V en $\% h^{-1}$, vitesse apparente de la réaction en fonction de U $\%$ degré d'avancement. 1) sous atmosphère d'hélium, 2) sous atmosphère d'azote, 3) sous atmosphère d'argon

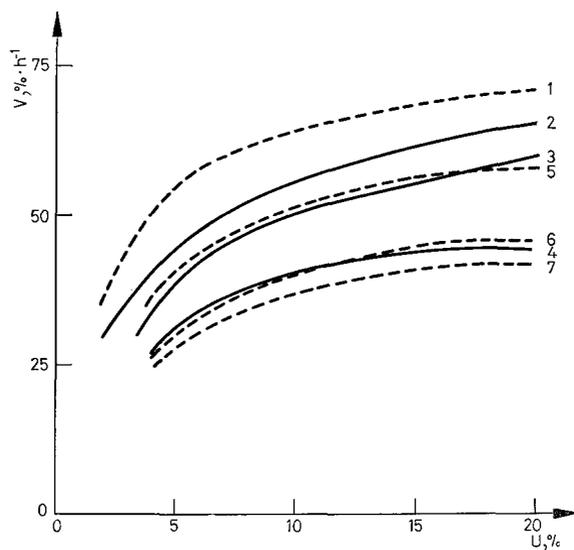
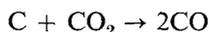


Fig. 3. Réaction de gazéification d'un coke de Carling Spécial à température constante
 1: 100% CO_2 ; 2: 75% CO_2 + 25% He; 3: 50% CO_2 + 50% He; 4: 25% CO_2 + 75% He;
 5: 75% CO_2 + 25% N_2 ; 6: 50% CO_2 + 50% N_2 ; 7: 25% CO_2 + 75% N_2

Les résultats obtenus respectivement dans l'hélium, l'azote et l'argon sont indiqués sur la figure 2 où nous portons la vitesse apparente de la réaction exprimée en pour cent h^{-1} , en fonction du taux d'avancement de cette réaction.

La nature des gaz a une influence sur la vitesse déterminée, laquelle représente vraisemblablement la vitesse d'un processus de diffusion superficielle plutôt que celui de l'acte chimique proprement dit.

Une réaction de type solide-gaz:



conduit à des résultats semblables. La figure 3 montre que pour une même teneur de dioxyde de carbone, la vitesse de gazéification croît notablement lorsque l'on dilue le dioxyde de carbone avec de l'hélium au lieu d'azote. La réaction est inhibée par le monoxyde de carbone résultant de cette réaction mais le faible encombrement stérique de l'hélium et sa diffusion plus aisée que celle de l'azote dans les micropores* de l'échantillon de carbone, permettrait l'évacuation plus rapide du monoxyde de carbone.

Nous pouvions penser que la conductivité thermique des gaz jouait un rôle; toutefois des essais effectués en oxyréactivité, en régime chimique, ne font apparaître aucune différence de réactivité selon qu'ils aient été effectués dans un mélange 50% O_2 - 50% N_2 ou 50% O_2 - 50% He.

Chimisorption du réactif gazeux

Il est possible que l'agent gazeux réactif puisse lui-même constituer une cause d'erreur dans la détermination des paramètres cinétiques des réactions de type gaz-solide en donnant lieu à une chimisorption; celle-ci qui est en relation directe avec la surface, est particulièrement importante dans le cas de carbones ultra-microporeux [20]. Nous avons étudié plus précisément l'influence de la chimisorption d'oxygène sur la détermination de l'oxyréactivité sur des échantillons microporeux, de surfaces actives très grandes, tels que des coques de lignite [21], de houille flambante [22] et de charbon de bois [23]; ($S \approx 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

On observe sur la figure 4, d'importantes différences entre les réactivités selon que celles-ci sont déterminées par analyse infra-rouge ou par thermogravimétrie.

Ce désaccord résulte principalement de la chimisorption de l'oxygène sur la surface interne du charbon et cette chimisorption varie au cours de la réaction.

Les "réactivités négatives" traduisent un gain de masse pour l'échantillon; ceci représente en réalité la résultante de deux phénomènes principaux, la chimisorption de l'oxygène et la perte due à la réaction.

On a montré [21] dans ce cas, que la chimisorption de l'oxygène n'est pas constante au cours de la gazéification. En effet ce phénomène lié à l'état de développement de la surface du corps poreux, dépend d'une part du degré d'avancement

* Micropores: même définition que Dubinin [19]; pores dont le rayon est compris entre 4 et 15 Å.

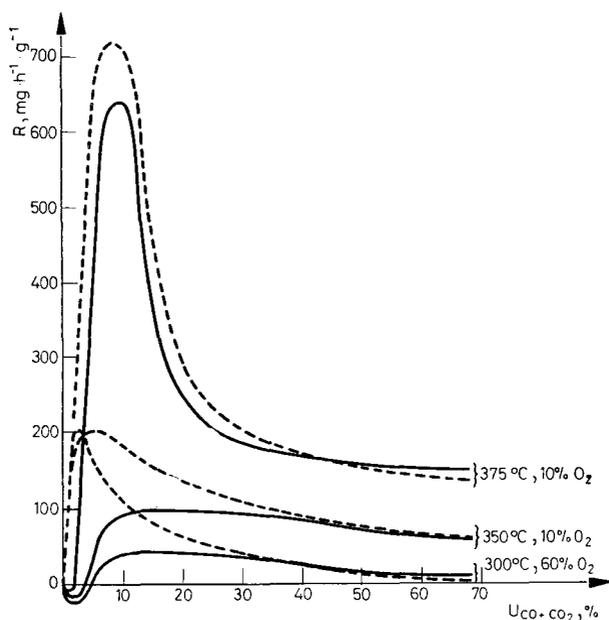


Fig. 4. Variation de l'oxyréactivité du semi-coke SCL 550 calculée à partir du dégagement des gaz primaires de la réaction (CO et CO₂) et des variations de masse en fonction de la quantité de carbone gazéifié: résultats obtenus par analyse infra-rouge (---) et par thermogravimétrie (—)

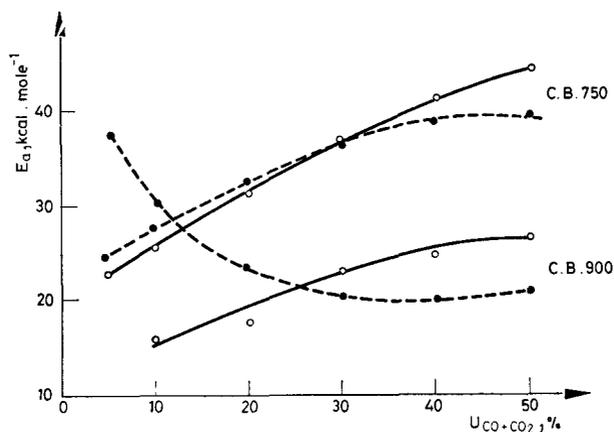


Fig. 5. Variations de l'énergie d'activation E de deux échantillons de carbone C. B. 900 et C. B. 750 en fonction de leur degré de gazéification U_{CO+CO_2} par l'oxygène: — valeur de E calculée à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrie (—) — valeur de E calculée à partir des résultats de l'analyse infrarouge (---)

de la réaction et d'autre part de la température à laquelle on effectue la gazéification. Ainsi, plus la température d'oxydation sera élevée, plus la surface active du carbone qui participe à la réaction, pour un degré d'usure constant, sera faible. On conçoit dès lors que l'énergie d'activation apparente déterminée par analyse thermogravimétrique sera sujette à caution (fig. 5).

La surface de l'échantillon étant indépendante de la pression partielle d'oxygène à une température donnée, la vitesse d'oxydation qui varie comme la quantité d'oxygène chimisorbé sera également indépendante.

On en déduit que pour une température et une usure constantes, les vitesses calculées à partir des résultats de l'analyse infra-rouge (V_G) et à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique (V_T) sont liées par une relation du type:

$V_T = kV_G$ où k est une constante indépendante de la pression partielle en oxygène; ceci implique que $n_T = n_G$.

n_T représente l'ordre de la réaction obtenu par analyse thermogravimétrique.

n_G représente l'ordre de la réaction obtenu par analyse infrarouge.

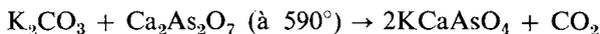
On trouve effectivement la même valeur pour l'ordre de la réaction à partir des résultats des analyses thermogravimétrique et infrarouge.

Conclusions

L'exploitation directe des résultats de l'analyse thermogravimétrique peut conduire à d'importantes erreurs.

Nous montrons en particulier que pour différents types de réactions hétérogènes: solide-solide, solide-gaz, décomposition thermique, déshydratation, la nature du gaz vecteur intervient, bien qu'il soit chimiquement inerte vis-à-vis des réactifs mis en jeu et des produits formés.

Ainsi la vitesse apparente de la réaction:



est nettement plus élevée lorsqu'on remplace l'argon par de l'hélium.

Il est probable que pour l'ensemble des réactions étudiées, cet accroissement résulte des valeurs prises par les vitesses de diffusion interne des produits formés, valeurs qui sont liées à la nature du gaz utilisé. Nous concevons, dès lors, l'importance d'un tel phénomène sur la détermination d'autres paramètres cinétiques, tels que l'énergie d'activation et l'ordre.

Nous constatons par ailleurs, dans le cas d'une réaction du type solide-gaz (carbone et oxygène moléculaire) que la chimisorption de l'agent gazeux sur le solide, si elle ne semble pas modifier des valeurs de l'ordre, peut conduire à la mesure de vitesses de réaction et d'énergies d'activation apparentes entachées d'erreurs.

Lors du calcul d'ordres on ne doit pas négliger le temps de substitution d'un gaz par un autre, et d'autre part, dans cette technique et dans bien d'autres méthodes, la préchauffe des gaz est à considérer avec esprit critique.

Bibliographie

1. P. VALLET, Thermogravimétrie, Gauthier-Villars, Paris, 1972.
2. M. GUICHARD, Bull. Soc. Chim., 37 (1925) 381.
3. C. DUVAL, Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1963.
4. H. GUÉRIN, J. MASSON et R. FRÉMONT-LAMOURANNE, Bull. Soc. Chim., (1970) 3483.
5. G. A. L'HOMME, Etude cinétique de l'oxydation lente d'un noir de carbone par l'oxygène gazeux. Thèse Doctorat Etat, Liège, 1966.
6. B. DELMON, Introduction à la cinétique hétérogène, Technique, Paris, 1969.
7. R. FRÉMONT-LAMOURANNE, Contribution à l'étude de réaction dans l'état solide. Thèse Doctorat Spécialité, Orsay, 1971.
8. M. BASTICK et H. GUÉRIN, C. R. Acad. Sc. 240 (1955) 198.
9. G. PANNETIER, A. MICHEL, J.-M. BREGEAULT et G. DJEGA-MARIADASSOU, Bull. Soc. Chim., (1970) 1204.
10. M. D. KARKHANAVALA, V. V. DESHPANDE et A. B. PHADNIS, J. Thermal Anal., 2 (1970) 259.
11. M. FRANÇOIS, Y. GRILLET, P. REBAUDIÈRES et H. GUÉRIN, Bull. Soc., Chim., (1964) 371.
12. A. RICHER, Publication I. R. S. I. D. série A. 1960, n° 187.
13. J.-P. AUFREDIC, Etude cinétique de la pyrolyse du carbonate de calcium. Thèse Doctorat Etat, Rennes, 1968.
14. E. BRETEY, Interprétation de l'accroissement de réactivité résultant du traitement thermique de carbones de natures très différentes, Thèse Doctorat Spécialité, Orsay, 1971.
15. E. P. HYATT, I. B. CUTLER et M. E. WADSWORTH, J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958) 70.
16. M. BASTICK, Bull. Soc. Chim., (1957) 538.
17. R. FRÉMONT-LAMOURANNE, J. MASSON et H. GUÉRIN, Bull. Soc. Chim., (1971) 3829.
18. K. MURASHI, Nippon Kagaku Zasshi, 91 (1970) 122.
19. M. M. DUBININ, Chemistry and Physics of carbon, P. L. Walker. Jr. Dekker, New-York, 1966, 2, p. 54.
20. H. GUÉRIN, T. SIEMIENIEWSKA, Y. GRILLET et M. FRANÇOIS, Carbon, 9 (1971) 657.
21. H. GUÉRIN, T. SIEMIENIEWSKA, Y. GRILLET et M. FRANÇOIS, Carbon, 8 (1970) 727.
22. Y. GRILLET et H. GUÉRIN, C. R. Acad. Sc. (1971) 772.
23. M. FRANÇOIS, Contribution à l'étude des réactivités des charbons de bois. Thèse d'Université, Orsay, 1971.

RÉSUMÉ — L'application de l'analyse thermogravimétrique à la détermination des valeurs des paramètres cinétiques de réactions hétérogènes est très répandue.

Généralement les auteurs utilisant cette technique se placent dans des conditions expérimentales telles que les phénomènes de diffusion externe ne puissent limiter l'acte chimique étudié.

Nous insistons sur d'autres risques d'erreurs liés, d'une part, à l'influence de la nature de l'atmosphère gazeuse dans laquelle s'opère la réaction, et d'autre part, au processus physico-chimique inhérent à la réaction elle-même et susceptibles d'intervenir sur la détermination des valeurs de vitesse, d'ordre et d'énergie d'activation.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Anwendung der thermogravimetrischen Analyse zur Bestimmung kinetischer Parameter heterogener Reaktionen ist weit verbreitet.

Im allgemeinen werden von den Autoren bei Anwendung dieser Technik die Versuchsbedingungen so gewählt, daß äußere Diffusionserscheinungen den chemischen Vorgang nicht begrenzen können.

Wir beharren auf das Bestehen anderer Fehlermöglichkeiten, welche einerseits mit dem Einfluß der Beschaffenheit der Gasatmosphäre, in welcher sich die Reaktion abspielt, verbunden sind, und andererseits mit den der Reaktion eng verbundenen physikalisch-chemischen Vorgängen, welche die Bestimmung der Geschwindigkeit, der Ordnung und der Aktivierungsenergie zu beeinträchtigen imstande sind.

Резюме — Термогравиметрический анализ широко используется для определения кинетических параметров гетерогенных реакций. При применении этого метода условия эксперимента выбирают такие, чтобы изучению не мешала внешняя диффузия. В данной работе подчеркиваются некоторые другие возможности ошибок, которые могут сказываться на определении кинетических параметров, относящиеся к влиянию атмосферы, в которой происходит реакция и к физико-химическому механизму самой реакции.