



HAL
open science

Adsorptions et désorptions compétitives sous irradiation micro-ondes : étude de la conversion d'énergie électromagnétique couplée aux transferts de matière et de chaleur

Benoit Legras

► **To cite this version:**

Benoit Legras. Adsorptions et désorptions compétitives sous irradiation micro-ondes : étude de la conversion d'énergie électromagnétique couplée aux transferts de matière et de chaleur. Génie des procédés. INSA de Rouen, 2011. Français. NNT : 2011ISAM0017 . tel-00849965

HAL Id: tel-00849965

<https://theses.hal.science/tel-00849965v1>

Submitted on 2 Aug 2013

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.

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

L'Institut National Sciences Appliquées de Rouen

Ecole doctorale SPMII n°351

Discipline : Energétique

Spécialité : Génie des procédés

par

Benoît LEGRAS

(Ingénieur ESCOM, Master UTC)

ADSORPTIONS ET DESORPTIONS COMPETITIVES SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES

*Etude de la conversion d'énergie électromagnétique
couplée aux transferts de matière et de chaleur*

Soutenue le 22 Novembre 2011 devant la Commission d'examen

Jury MM.

Rapporteur	Henri DELMAS	Professeur (LGC ENSIACET-INP Toulouse)
Rapporteur	Michel DELMOTTE	Directeur de recherche CNRS (PIMM - ENSAM Paris)
Rapporteur	Carlo MAZZOCCHIA	Professeur (Politecnico di Milano)
Président	Béchara TAOUK	Professeur - directeur du LSPC (INSA de Rouen)
Membre	Lionel ESTEL	Professeur - directeur de thèse (LSPC – INSA de Rouen)
Membre	Isabelle POLAERT	Maître de conférences (LSPC – INSA de Rouen)
Membre	Michel THOMAS	Ingénieur de Recherche (IFPEN - Lyon)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC) de l'insa de Rouen et de la direction catalyse et séparation de l'IFPEN à Lyon, sous la direction du Pr. Lionel ESTEL.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu au Pr. Lionel ESTEL qui m'a accueilli au sein de l'équipe intensification du LSPC, à Mme Isabelle POLAERT qui a orienté et suivi étroitement ce travail, et à M. Michel THOMAS qui a été le promoteur de cette thèse IFPEN. Leurs disponibilités, ainsi que leurs compétences scientifiques ont été précieuses pour mener à terme cette étude.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Michel DELMOTTE (directeur CNRS - ENSAM) d'être rapporteur de ces travaux et de son éclairage sur les mesures en cavité résonante. Je remercie sincèrement le Pr. Carlo MAZZOCCHIA (Politecnico di Milano) et le Pr. Henri DELMAS (ENSIACET) d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je suis particulièrement reconnaissant au Pr. Béchara TAOUK (INSA de ROUEN) pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Anciennement, responsable de mon projet Master à l'UTC, il m'a permis de m'orienter vers le LSPC pour y effectuer cette thèse.

Je remercie également M. Didier PAVONE de la direction modélisation des procédés de l'IFPEN, pour ses conseils et le temps qu'il a pu me consacrer à l'utilisation du logiciel de modélisation COMSOL.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Bruno DARONAT qui grâce à ses nombreuses aides techniques et conseils avisés, a facilité la réalisation des études expérimentales de ce travail.

Ces travaux de recherche n'auraient pas pu être accomplis sans l'aide de nombreux stagiaires, je tiens également à les remercier.

Je remercie mes collègues doctorants et amis, qui ont partagé mon bureau au cours de ces trois années: Ismaël AOUNI pour ses conseils judicieux et Maxime WANG pour sa bonne humeur permanente ainsi que Moamer EHTASH, Jean Philippe TAGUTCHOU et Federico AZZOLINA.

Je remercie vivement les membres du laboratoire: Giovanna DELAMARE, Sylvie POUBELLE, Alain LEDOUX, Estelle BELLAMY, Jean-Pierre HEBERT, Sébastien LEVENEUR, Jean-Christophe BUVAT, Lamiae VERNIERES-HASSIMI et Marie-Christine FOURNIER-SALAÜN. Ils ont su créer une ambiance amicale et conviviale dans laquelle j'ai pu me développer autant scientifiquement ainsi que personnellement.

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à mes amis, mes parents, et particulièrement à celle qui partage ma vie, Elodie, qui a su m'épauler au cours de cette dernière année.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	<i>i</i>
Sommaire	<i>ii</i>
Introduction générale	1
I. Etude bibliographique	2
1. Adsorption et adsorbants	3
1.1. Les solides adsorbants	3
1.1.1. Généralités[1-3]	3
1.1.2. Adsorbants de type zéolithe	5
1.2. Le phénomène d'adsorption (ou physisorption)	7
1.2.1. Interactions au niveau moléculaire [2], [10]	7
1.2.2. Equilibres d'adsorption	9
1.2.2.1. Isothermes d'adsorption : classification de Brunauer	9
1.2.2.2. Equilibres monoconstituants	10
Modèle de Langmuir	10
Modèles de Dubinin-Polanyi	11
Modèle de Toth	11
1.2.2.3. Equilibres multiconstituants	12
1.2.3. Transfert de matière en phase gazeuse dans un solide poreux	12
1.2.3.1. Phénomène de diffusion en milieu poreux	13
1.2.3.2. Diffusion méso- et macroporeuse	14
Tortuosité τ	14
Diffusion moléculaire D_m	15
Diffusion de Knudsen D_k	15
Diffusion de Surface D_S	16
Diffusion de Poiseuille D_μ	16
Régime de diffusion transitionnel	16
1.2.3.3. Diffusion intra cristalline	17
1.3. Adsorption en lit fixe	18
1.3.1. Ecoulement en lit fixe	18
1.3.1.1. Dispersion	18
1.3.1.2. Diffusion dans le film	20
1.3.1.3. Pertes de charge	20
1.3.2. Bilans de matière	22
1.3.2.1. Bilan en phase extragranulaire	22
1.3.2.2. Bilan en phase intragranulaire	22
1.3.3. Bilans d'énergie	23
1.3.4. Conclusion	25
1.4. Procédés d'adsorption industriels	25
1.4.1. Généralités	25
1.4.2. Procédé TSA	26
1.4.3. Procédé PSA	27
1.4.4. Conclusion	29

2. Micro-ondes : principes fondamentaux	29
2.1. Généralités	29
2.2. Equations de Maxwell et propagation	30
2.2.1. Equations de Maxwell	31
2.2.2. Propagation en espace libre	31
2.2.3. Propagation guidée	33
2.2.3.1. Principe	33
2.2.3.2. Modes de propagation	33
2.2.3.3. Propagation dans un guide rectangulaire	34
2.2.3.3.1. Conditions de propagation	34
2.2.3.3.2. Propagation en mode TE_{10}	35
2.3. Interactions onde-matière	36
2.3.1. Phénomènes de polarisation	36
2.3.2. Propriétés diélectriques complexes d'un matériau	38
2.3.2.1. Effet de la fréquence de l'onde électromagnétique	38
2.3.2.1.1. Théorie de Debye	39
2.3.2.1.2. Distribution des temps de relaxation	40
2.3.2.1.3. Contribution de la conductivité	41
2.3.2.2. Effet de la température	41
2.3.3. Conversion énergétique	42
2.4. Conclusions	43
3. Adsorbants, adsorption et micro-ondes	43
3.1. Synthèse de zéolites	44
3.2. Régénération d'adsorbants	45
3.3. Contrôle des sélectivités d'adsorption	46
3.3.1. Observations expérimentales	46
3.3.2. Théories développées	49
3.4. Conclusions	51
4. Conclusions bibliographiques	52
Nomenclature	53
Notes et références	56
II. Caractérisations diélectriques de zéolithes	60
1. Introductions aux mesures	61
2. Technologies de mesure	61
2.1. Principes généraux	61
2.2. Technologies utilisées	63
2.2.1. Sonde coaxiale à extrémité ouverte	63
2.2.2. Perturbations en Cavité résonante [4]	64
3. Mise en évidence des interactions onde-zéolithe : évolution fréquentielle des permittivités	68
3.1. Etat de l'art	68
3.2. Travaux expérimentaux	69
3.2.1. Matériaux testés	69
3.2.2. Procédure	70

3.2.3.	Résultats	71
3.2.4.	Modélisation	75
3.3.	Phénomènes régissant les interactions onde-matière	77
3.3.1.	Effet du niveau d'hydratation	77
3.3.2.	Effet des cations	82
3.3.2.1.	Conductivité ionique	82
3.3.2.2.	Polarisation interfaciale	84
3.3.3.	Polarisation des groupements silanol	84
3.4.	Conclusions	85
4.	Evolution des permittivités diélectriques avec la température à 2.45 GHz	86
4.1.	Méthode expérimentale	86
4.1.1.	Banc de mesure	86
4.1.1.1.	Dimensionnement de la Cavité résonnante	86
4.1.1.2.	Procédure de mesure	89
4.1.2.	Matériaux caractérisés	90
4.2.	Résultats	90
4.2.1.	A température ambiante	90
4.2.2.	Effet de la température	92
4.2.2.1.	Cas d'un adsorbat polaire	92
4.2.2.2.	Cas d'un adsorbat apolaire	97
4.2.2.3.	Conclusions : Application aux cas de désorptions	98
5.	Conclusion	101
	Nomenclature	102
	Notes et références	103
III.	Adsorptions sous irradiation micro-ondes	106
1.	Objectifs	107
2.	Outil expérimental	108
2.1.	Schéma de l'installation	108
2.2.	Préparation des gaz	109
2.3.	Réacteur d'adsorption	109
2.4.	Procédure expérimentale	112
2.4.1.	Déshydratation des solides	112
2.4.2.	Chargement monoconstituant	112
2.4.3.	Co-adsorptions	112
3.	Adsorptions compétitives de binaires	113
3.1.	Choix des binaires	113
3.2.	Solides adsorbants testes	114
3.3.	Adsorptions en lits fixes	115
3.3.1.	Adsorptions sans chauffage	115
3.3.1.1.	Percées monoconstituants	115
3.3.1.2.	Adsorptions compétitives	117
Percées et évolutions des températures	118	
Sélectivités d'adsorption à température ambiante	121	

3.3.2.	Adsorptions sous irradiations micro-ondes.....	122
3.3.2.1.	Evolutions temporelles	122
3.3.2.2.	Equilibres d'adsorption	123
3.3.2.3.	Conclusions provisoires	125
3.4.	Adsorptions en lits fluidisés	125
3.4.1.	Percées en chauffage micro-ondes et thermique	125
3.4.2.	Comparaison des sélectivités et masses adsorbées.....	128
3.4.3.	Le chauffage micro-ondes au cours des co-adsorptions	130
4.	Conclusions.....	131
	Nomenclature.....	132
	Notes et références.....	132
IV.	Modélisation multiphysique	134
1.	Problématique générale	135
2.	Chauffage d'un lit fixe.....	135
2.1.	Distribution de l'onde électromagnétique.....	136
2.1.1.	Equations différentielles	136
2.1.2.	Domaines de résolution	136
2.1.3.	Conditions aux frontières des domaines	137
2.2.	Transferts thermiques	139
2.2.1.	Equations à résoudre	139
2.2.2.	Conditions aux limites des domaines	140
2.2.2.1.	Parois externes du réacteur [4].....	140
2.2.2.2.	entrée-sortie des «gaz»	142
2.3.	Quantité de mouvement.....	142
2.3.1.	Estimations des pertes de charge	142
2.3.2.	Equations à résoudre	143
2.3.3.	Conditions aux limites	143
2.4.	Validations expérimentales.....	143
2.4.1.	Chauffage sous micro-ondes d'un lit de zéolithe NaX sans balayage gazeux	143
2.4.1.1.	Expérimentations.....	143
Procédure.....	143	
Mesures de température	144	
Géométrie et maillage du modèle	144	
Données utilisées	145	
Résultats et observations	145	
2.4.1.2.	Résultats des modélisations	147
Conclusion de la modélisation	152	
2.4.2.	Chauffage sous micro-ondes d'un lit traversé par N ₂	153
2.4.2.1.	Expérimentations.....	153
Procédure expérimentale.....	153	
Mesures de température	153	
Géométrie et maillage du modèle	153	
Données utilisées	155	
Résultats et observations	155	

2.4.2.2.	Résultat des modélisations	156
Observations locales	156	
Distribution du champ électrique	159	
Distribution de la vitesse superficielle et des températures	160	
Conclusion de la modélisation	162	
3.	Désorption d'eau en lit fixe	163
3.1.	problème	163
3.2.	Transferts thermiques	163
3.2.1.	Equation de la chaleur	163
3.2.2.	Conductivité thermique effective	163
3.2.3.	Conditions aux limites des domaines	164
3.2.3.1.	Parois externes du réacteur	164
3.2.3.2.	entrée-sortie des «gaz»	164
3.3.	Transferts de matière	165
3.3.1.	Equation bilan des transferts de matière sur le réacteur	165
3.3.2.	Conditions aux limites des domaines	166
3.3.2.1.	Parois verticales du réacteur	166
3.3.2.2.	entrée-sortie gaz du réacteur	166
3.4.	Validation expérimentale	167
3.4.1.	Expérimentations	167
3.4.1.1.	Procédure	167
3.4.1.2.	Résultats et observations	167
3.4.1.3.	Données utilisées pour la modélisation	168
3.4.1.4.	Résultats des modélisations	168
Evolutions locales et validations	168	
Distribution du champ électrique	169	
Distribution des températures	172	
Distribution des masses adsorbées	172	
Intérêt du chauffage micro-ondes en désorption	173	
4.	Conclusion	176
	Notes et références	177
	Nomenclature	178
V.	<i>Procédé de séparation d'un mélange gazeux</i>	180
1.	Contexte	181
1.1.	Généralité	181
1.2.	étude	181
2.	Régénération sous micro-ondes d'une zéolithe saturée en toluène	182
2.1.	Lit simple de zéolithe	182
2.2.	Approche du concept de double lit	186
3.	expérimentations	187
3.1.	Configuration des lits d'adsorbants multiples	187
3.2.	Procédure expérimentale	187
3.2.1.	Déshydratation des solides	187

3.2.2.	Adsorption du binaire toluène/H ₂ O en lits multiples	187
3.2.3.	Mesure des quantités adsorbées toluène/H ₂ O	188
3.2.4.	Régénération sous irradiation micro-ondes	188
3.2.4.1.	Etape 1 de régénération : régénération du lit inférieur	188
3.2.4.2.	Etape 2 de régénération : régénération du lit supérieur (DAY ₃₀)	188
3.2.4.3.	Etape 3 de régénération : régénération du lit de garde : cas du triple lit (NaA)	189
3.3.	Résultats des essais	190
3.3.1.	Etape d'adsorption	190
3.3.1.1.	Percées et températures	190
3.3.1.2.	Niveaux de remplissage des lits	192
3.3.2.	Phase de régénération	192
3.3.2.1.	régénération du 1 ^{er} lit chargé en eau	192
3.3.2.2.	2 ^{ème} étape de régénération	198
3.3.2.3.	3 ^{ème} étape de régénération : régénération du lit de garde (<i>si nécessaire</i>)	201
4.	Conclusion	202
	Notes et références	203
	Nomenclature	203
	Conclusions et perspectives	204
	ANNEXES	206
	Annexes 1 : études bibliographiques	207
	Annexes 1-1 : conductivité thermique effective	207
1.	Contribution stationnaire	207
	Conductivités thermiques	207
	Rayonnement thermique intergranulaire	208
2.	Contribution dynamique	209
	Annexes 2 : caractérisations diélectriques	210
	Annexe 2-1 : modélisation quadripôle d'une ligne de transmission	210
	Un quadripôle	210
	Application à une mesure en réflexion type sonde coaxiale	211
	Annexe 2-2 : Porosité externe des lits compactés	212
	Annexe 2-3 : Permittivités relatives en fréquence de lit de zéolithes en poudres compactés à différents chargements en eau à 18°C	212
	NaK-LSX	212
	NaY	212
	DAY (cbv712)	213
	DAY (cbv760)	213
	KX	213
	KY	214
	LiX	214
	LiY	214
	Annexe 2-4 : Paramètres optimums du modèle de Debye étendu	215
	Annexe 2-5 : Permittivités relatives à 2,45 GHz	216
	influence de la rampe de température sur la f_R	216
	Mesure à 18°C	216

Mesure en température.....	217
$\epsilon(\text{NaXgrain}) = f(T(^{\circ}\text{C}), x\text{H}_2\text{O})$	218
$\epsilon(\text{NaYgrain}) = f(T(^{\circ}\text{C}), x\text{H}_2\text{O})$	219
$\epsilon(\text{DAYgrain}) = f(T(^{\circ}\text{C}), x\text{H}_2\text{O})$	220
$\epsilon(\text{NaAgrain}) = f(T(^{\circ}\text{C}), x\text{H}_2\text{O})$	221
Annexes 3 : adsorptions sous micro-ondes.....	222
Annexe 3-1 : Mesure de CO ₂ adsorbé sur un adsorbant via sa désorption	222
Protocole expérimental de test.....	222
Résultats.....	222
Annexe 3-2 : adsorptions en lit fixe.....	223
Adsorptions (CO ₂ /H ₂ O) sur NaA, NaX,NaY (≈7%/10200ppm _v) et DAY ₃₀ (≈7600ppm _v /3700ppm _v) sous irradiation micro-ondes_ évolution des concentrations en sortie du lit.....	223
Adsorptions (CO ₂ /H ₂ O) sur NaA, NaX,NaY (≈7%/10200ppm _v) et DAY ₃₀ (≈7600ppm _v /3700ppm _v) sous irradiation micro-ondes_ évolution des températures au centre du lit.	224
Adsorptions (CO ₂ /H ₂ O) sur NaA, NaX,NaY (≈7%/10200ppm _v) et DAY ₃₀ (≈7600ppm _v /3700ppm _v) sous irradiation micro-ondes_ évolution des puissances micro-ondes absorbées	224
Annexe 3-3 : adsorptions toluène/eau sur NaX, avec ou sans irradiation micro-ondes.....	225
Adsorptions (toluène/h ₂ o) sur day30 (≈7600ppmv /3700ppmv) sous irradiation micro-ondes 100w et chauffage thermique équivalent : évolution des concentrations en sortie de lit	225
Adsorptions (toluène/H ₂ O) sur DAY ₃₀ (≈7600ppm _v /3700ppm _v) sous irradiation micro-ondes 100W et chauffage thermique équivalent : évolution de la température au centre du lit	225
Annexe 3-4 : adsorptions en lit fluidisées	226
Equilibres d'adsorptions et sélectivités CO ₂ /eau sur NaX, NaY et DAY ₃₀ sous irradiation micro-ondes et chauffage thermique équivalent en lit fluidisé	226
Annexes 4: modélisation multiphysique	227
Annexe 4-1 : Coefficients de transfert de chaleur	227
1. Contribution stationnaire.....	227
1.1. Conductivités thermiques	227
1.2. Rayonnement thermique intergranulaire	228
2. Contribution dynamique	228
Annexe 4-2 : données utilisées : modèle de chauffage statique.....	229
Constantes.....	229
Expressions.....	230
Annexe 4-3 : données additionnelles utilisées dans le modèle 2 : chauffage avec balayage d'azote	231
Constantes.....	231
Expressions.....	231
Annexe 4-4 : Estimation des coefficients de transfert de matière.....	233
Annexe 4-5 : données additionnelles utilisées dans le modèle 3/modèle 2 : désorption d'eau sous irradiation micro-ondes	235
Constantes.....	235
Expressions.....	235
Annexe 4-6 : isothermes d'équilibre $q(\text{EAU})=f(T, p_{\text{eau}})$	236
isothermes d'adsorption d'eau sur NaX [15] pour différentes températures	236
Annexe 5 : procede de separation d'un melange gazeux.....	237
Annexe 5-1 : Résultats des adsorptions	237
Conditions opératoires et données mesurées correspondantes aux adsorptions	237

Résumé des niveaux d'adsorption dans le 1er lit d'adsorbant : adsorption d'eau	238
Annexe 5-2 : Résultats des desorptions	238
Résultats obtenus pour les premières phases de désorption réalisées pour chaque expérimentation ·	238
Données mesurées suite à la seconde étape de régénération pour l'ensemble des expérimentations	239
Evolution des températures et puissances absorbées dans le système (a), concentrations en toluène et eau dans le courant gazeux (b) et masses désorbées (c) au cours de l'étape 3 de régénération (exp9)	240
Bibliographies annexes	241

INTRODUCTION GENERALE

La séparation de composés chimiques est depuis toujours un procédé auquel l'humanité s'est intéressée. Jusqu'alors l'objectif essentiel était l'accès à des matières premières (pétrole, métaux, eau...) à des fins uniques de consommation. De nos jours, ses objectifs apparaissent parfois différents, avec pour but de limiter l'impact de l'industrie moderne sur son environnement. En cela, les procédés actuels de séparation s'intéressent au traitement d'effluents, de déchets (solides, liquides ou gazeux) avec l'objectif de respecter les normes environnementales de rejets fixées par les gouvernants.

Les procédés de séparation originels sont basés sur les différences de températures d'ébullition entre différents composés et les équilibres liquide-vapeur résultants. Ce procédé de distillation est encore aujourd'hui le procédé majeur de toutes les raffineries pétrolières de par son universalité et sa simplicité de mise en œuvre, malgré des coûts énergétiques très importants et encore plus dans le cas de composés aux points d'ébullition très proches. En cela, et pour répondre à des critères de puretés, de plus en plus contraignants, les procédés d'adsorption basés sur les différences d'interactions entre les molécules d'effluents et un solide peuvent être employés. Cependant, leurs dimensionnements ne s'avèrent pas aussi simple : ils nécessitent une connaissance physico-chimique de l'ensemble des composés mis en jeu ; ils sont bien souvent spécifiques ; ils s'exploitent de façon discontinue donc toujours en régime transitoire ; en cela, une étape de régénération de la phase adsorbante est nécessaire ; une quantité importante de phases adsorbantes est donc souvent nécessaire pour obtenir un procédé continu apparent.

Le chauffage par la mise en œuvre de micro-ondes est une technologie également très complexe, mais qui couplée la technologie d'adsorption pourrait apparaître attractive. Ce mode de chauffage est volumique avec de fortes densités de puissances possibles (donc rapide), sélectif par rapport aux propriétés diélectriques des matériaux mis en jeu, et éventuellement énergétiquement économique (l'énergie est transférée directement au site de consommation sans perte intermédiaire). L'utilisation du chauffage micro-onde à des fins d'intensification du procédé d'adsorption est donc une piste de développement pour des procédés plus durables, et en cela les travaux de cette thèse s'y sont attachés.

Dans une première partie, une étude bibliographique des différentes connaissances actuelles en adsorption, en électromagnétisme et les intensifications possibles à l'aide des micro-ondes sont détaillées. Puis, des mesures expérimentales des propriétés diélectriques des matériaux mises en jeu, essentielles à la compréhension et au dimensionnement de tels procédés ont été réalisées. Des expérimentations à l'échelle du pilote de laboratoire ont été entreprises, sur un procédé d'adsorption sous micro-ondes. Grâce à ces observations et connaissances, la modélisation phénoménologique d'un tel procédé a été réalisée. Enfin, un exemple du procédé d'adsorption intensifié a été proposé et donne des résultats encourageants dans le cadre de la récupération de COV contenus dans un effluent gazeux humide.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. ADSORPTION ET ADSORBANTS

L'adsorption repose sur le principe d'interaction entre une molécule et la surface d'un solide poreux. A l'échelle microscopique de la matière, elle dépend donc à la fois des propriétés physico-chimiques de la phase adsorbée et du matériau utilisé comme adsorbant. Leur connaissance permettra de déterminer thermodynamiquement les capacités d'adsorption pour chaque système adsorbat-adsorbant. A l'échelle du grain de solide, la structure poreuse plus ou moins cristalline selon l'adsorbant influera la cinétique d'adsorption. Enfin, à l'échelle du lit d'adsorbant, c'est à dire à celle du procédé industriel, des phénomènes de transfert de matière, de chaleur et d'écoulement caractéristiques du système choisi conditionnent l'efficacité du procédé. Ils doivent être également considérés dans le cas d'une modélisation dynamique d'une colonne d'adsorption.

Aussi dans cette partie bibliographique, nous nous intéresserons tout d'abord aux caractéristiques des différents solides adsorbants et plus spécialement les zéolithes. Nous viendrons à considérer les mécanismes de transfert de matière à l'échelle du grain avant de nous intéresser aux phénomènes de transfert à l'échelle d'un lit fixe particulièrement.

1.1. LES SOLIDES ADSORBANTS

1.1.1. GENERALITES[1-3]

L'adsorption est un processus permettant de fixer des espèces (dites adsorbats) présentes dans un fluide (liquide ou gaz) à la surface d'un solide. De manière générale, tous les solides peuvent être considérés comme des adsorbants. Cependant pour être efficace un solide adsorbant doit disposer d'une grande surface accessible. Par surface du solide, il est sous-entendu les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées et les zéolithes sont les matériaux adsorbants les plus couramment rencontrés dans l'industrie, du fait qu'ils possèdent une grande surface spécifique (surface par unité de masse) supérieure à 100 m²/g et jusqu'à quelques milliers de m²/g. Un autre critère de choix qui rentre dans les spécifications des adsorbants est la distribution de leur taille des pores. Celle-ci agit sur la sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis des adsorbats. Ils sont généralement microporeux ($d_p < 2\text{nm}$) ou mésoporeux ($2 > d_p > 50\text{nm}$). Les différentes classes de tailles de pores sont référencées dans le tableau I-1. De même, la polarité d'un adsorbant agira sur la sélectivité d'adsorption. Il s'agit donc aussi bien de particularités chimiques ou structurelles, celles-ci sont résumées dans le tableau I-2.

Tableau I-1 Classification des pores suivant leur taille [3]

Classe de pores	Diamètre de pore d_p (nm)
Macropores	$d > 50$
Mésopores	$2 \leq d \leq 50$
Micropores	$d < 2$
Supermicropores	$0,7 < d < 2$
Ultramicropores	$d < 0,7$

Par suite voici quelques détails concernant ces principaux adsorbants, excepté les zéolithes auxquelles nous nous sommes intéressés plus particulièrement par la suite:

- L'alumine activée est une alumine cristalline ou amorphe, partiellement ou totalement déshydratée qui possède une surface spécifique importante. L'alumine activée est produite à partir d'alumine hydratée $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (avec $n \approx 1-3$), en la calcinant pour obtenir une alumine avec $n \approx 0,5$. Les structures traditionnellement utilisées comme adsorbant sont les structures cristallines transitionnelles gamma et bêta qui ont une surface spécifique comprise entre 200 et 400 m^2/g , et contiennent des pores de diamètres de 2 à 5 nm. Etant extrêmement hydrophiles, les aluminés activés sont utilisés majoritairement dans des applications de déshydratation de gaz, d'acides ou de vapeurs de solvants.
- Le gel de silice est une silice amorphe synthétique consistant en un réseau compact de particules sphériques colloïdales de silice ($2 < d_{particules} < 20nm$). Sa surface spécifique s'étend de 300 à 850 m^2/g . L'échelle des diamètres de pores est typiquement comprise entre 22 et 150 Å. Les gels de silice sont produits par précipitation de la silice lors de la réaction de silicate de sodium dans une solution acide (sulfurique ou chlorhydrique), le précipité ainsi obtenu est lavé, séché et enfin activé. La formule générale des gels de silice est de la forme : $SiO_2 \cdot nH_2O$. L'utilisation principale des gels de silice concerne l'adsorption de molécules polaires tels l'eau et les alcools. En effet, la surface des gels de silice est rendue très polaire par la présence de groupements hydroxyles appelés silanols.
- Les charbons actifs sont des adsorbants composés de microcristaux proches du graphite superposés selon des directions arbitraires. Ils s'obtiennent par décomposition thermique de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidu pétrolier...) suivie par un processus d'activation précisément contrôlé. Les conditions de production déterminent les tailles et distributions de pores. Sa surface interne est grandement non polaire.

Tableau I-2 Caractéristiques de solides adsorbants usuels [2-4]

	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (%)	Masse volumique apparente (kg/m^3)	Capacité d'adsorption (g / g)	Polarité
Charbons actifs	100-2000	1-4	35-85	300-600	0,3-0,7	apolaire
Tamis moléculaires carbonés	300-600	0,3-0,8	35-50	500-700		
Zéolithes	500-800	0,3-0,8	30-48	600-750	0,21-0,36	f (Si/Al)
Gels de silice	600-800	2-5	38-50	700-800	0,35-0,50	polaire
Aluminés activés	200-400	1-6	30-60	800-950	1-0,33	
Polymères	80-700	4-20	40-60	400-700	0,45-0,55	apolaire

Lorsque les cristaux d'adsorbant sont de dimensions trop faibles, on les agglomère éventuellement en utilisant un liant, afin d'éviter de trop fortes pertes de charges dans la colonne d'adsorption. C'est en particulier le cas pour les zéolithes, qui sont généralement utilisées industriellement sous forme agglomérée avec un liant type argile qui représente en moyenne 20% du solide mis en forme. Suite à ces agglomérations de particules, différents niveaux de porosité existent dans les solides adsorbants. Les solides adsorbants ne présentant qu'un seul niveau de porosité sont dits monodisperses, dans le cas de solides agglomérés, les particules sont dites

bidisperses : en plus de la porosité propre des cristaux (microporosité dans le cas des zéolithes) s'ajoute l'espace libre créé entre les cristaux (macroporosité).

1.1.2. ADSORBANTS DE TYPE ZÉOLITHE

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux adsorbants de type zéolithes. Le terme de zéolithe, pris au sens large, comprend à la fois les cristaux microporeux d'aluminosilicates et leurs analogues structurels tels que les borosilicates et les aluminophosphates. Ici sera détaillé uniquement les structures aluminosilicates de formule générale : $[(M^+)_{x}(AlO_2)_x(SiO_2)_{192-x}]$, M représentant le cation contrebalançant la charge négative de la structure et x son nombre. La présence de cette charge négative est la cause de la substitution d'un atome de Si(IV) par un Al(III) dans une structure de type silice SiO_2 . Actuellement, 197 variétés de structures cristallines de zéolithes ont été recensées à l'état naturel ou synthétique [5].

La synthèse des zéolithes aluminosilicates se fait généralement à partir d'un mélange de M_2O , Al_2O_3 , SiO_2 et H_2O et est appelée synthèse hydrothermale [6]. La première étape de synthèse entraîne la formation d'un gel entre de l'hydroxyde, un silicate et un aluminat alcalin à température ambiante.



Le gel est formé suite à la copolymérisation des espèces silicate et aluminat par via un mécanisme de condensation-polymérisation. Par suite le gel est cristallisé dans un réacteur hydrothermal entre 25 et 175 °C et jusqu'à 300°C parfois. Le temps de cristallisation peut aller de quelques heures à plusieurs jours.



Les rendements et la qualité de cristallisation sont grandement dépendant des conditions opératoires (temps, température et agitation) et la composition des réactifs. Dans ces réactifs est généralement ajouté un agent structurel directeur, généralement une amine quaternaire, qui oriente et accélère la cristallisation vers une structure de zéolithe. Une étape supplémentaire doit alors être ajoutée au procédé de synthèse pour éliminer cet additif en fin de synthèse. Généralement cette élimination s'opère par une désorption sous gaz inerte à température élevée.

La partie aluminosilicate de la structure est une architecture tridimensionnelle ouverte consistant en un réseau régulier d' AlO_4 et SiO_4 , tétraèdres liés entre eux par la mise en commun de leurs atomes d'oxygène. L'angle des liaisons Si-O-Si varie de 120 à 180°, et entraîne une grande diversité de géométries. La superposition d'unités élémentaires sodalites forme des unités tridimensionnelles (ou maille élémentaire), qui par leur superposition donnent naissance à un réseau tridimensionnel (figure I-1).

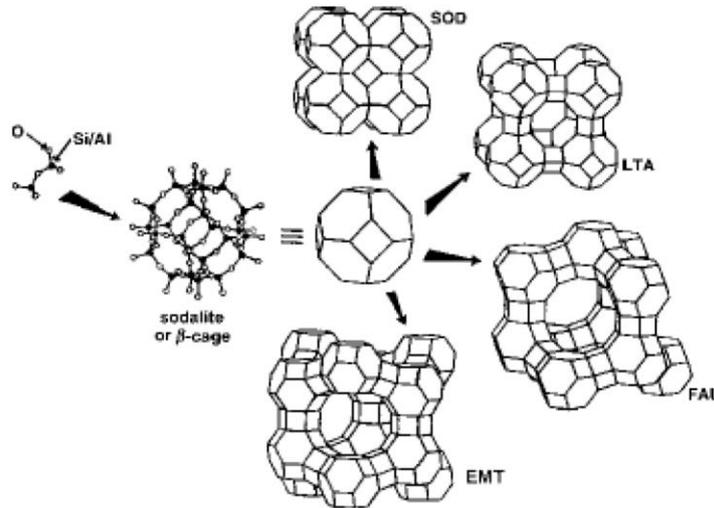


Figure I-1 Principe de construction des structures de zéolithes [3]

La taille des pores des zéolithes est déterminée par leur structure cristalline et non par le type de préparation. Elles disposent d'une régularité de leur structure poreuse, contrairement aux autres solides microporeux qui possèdent une distribution de taille des pores (Tableau I-3). Les zéolithes associent donc une grande surface spécifique et une dimension de pores uniforme, ce qui leur confère des propriétés telles qu'une sélectivité stérique d'adsorption. Les zéolithes Faujasites (FAU) et Linde Type A (LTA) (Figure I-2) font partie de ces zéolithes largement utilisées industriellement pour leurs propriétés d'adsorbant et nous nous limiterons à ces deux structures dans ces travaux.

Tableau I-3 Propriétés structurelles de zéolithes

Structure	Tailles de pores (Å)	Si/Al
Chabazite	3,7 X 4,2 ; 2,6	8
Clinoptilolite	4 X 5,5 ; 4,4 X 7,2 ; 4,1 X 4,7	20
Mordenite	6,7 X 7 ; 2,9 X 5,7	
Phillipsite	4,2 X 4,4 ; 2,8 X 4,8 ; 3,3	4,4
LTA	4,2 ; 2,2	2
LTF	3,7	
Type X - FAU		1 - 1,5
Type Y - FAU	7,4 ; 2,2	1,5 - 3
USY - FAU		5 - ∞

Les zéolithes de structures faujasites sont composées de deux sortes de cavités : des cages β et supercages α . Les supercages d'un diamètre libre de 13 Å sont interconnectées par des fenêtres à 7,4 Å de diamètre libre. Les cages β ou unités sodalites ont des diamètres libres de 4,2 Å et sont reliées entre elles par des fenêtres de 2,3Å. Les cations se répartissent majoritairement [7] sur les sites cationiques I /I', II/II' et III/III' de manière à minimiser l'énergie de surface et peuvent migrer de position suivant l'espèce adsorbée. Cette famille de zéolithes se décompose en types X, Y et USY, qui traduit leur ratio Si/Al, soit leur nombre de cations par maille élémentaire.

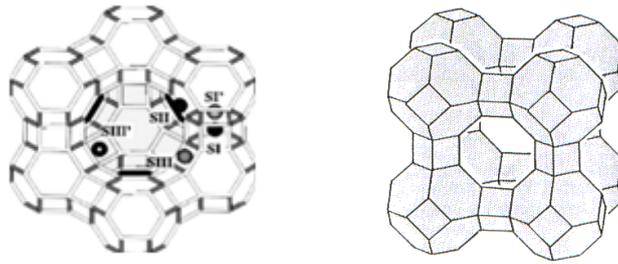


Figure I-2 Structure FAU [8] et LTA[9]

Les zéolithes A (Linde type A) sont composées d'unités sodalites (ou cages β) de 4,4 Å arrangées au sommet d'un cube pour former de larges cages α approximativement sphériques (figure I-2). Les cages α ont un diamètre libre 11,4 Å et sont reliées entre elles par l'intermédiaire de fenêtres de 4,2 Å. L'enchaînement des cages α forme de larges canaux rectilignes propices à la diffusion des adsorbats. Les cations équilibrant la charge négative de la structure sont situés à l'intérieur des cages dans des sites I et II. Une zéolithe de type A est toujours d'un ratio Si/Al égal à 1. Les zéolithes A se différencient par leurs cations échangeables (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), cations qui définissent par leur encombrement stérique les diamètres moyens des ouvertures et ainsi la taille des molécules adsorbables.

1.2. LE PHENOMENE D'ADSORPTION (OU PHYSISORPTION)

Ce phénomène a lieu entre les molécules d'adsorbant et d'adsorbats et résulte de différentes forces d'interactions. Dans un premier temps nous détaillerons le phénomène physique de l'adsorption avant de nous intéresser aux modèles permettant de le représenter.

1.2.1. INTERACTIONS AU NIVEAU MOLECULAIRE [2], [10]

L'événement d'adsorption a lieu, dans le cas d'un gaz, lorsque l'énergie potentielle d'interaction Φ est égale au travail à fournir pour faire passer une molécule de l'état gazeux à l'état adsorbé. Ce phénomène faiblement rapide et réversible d'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van Der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. C'est un phénomène toujours exothermique qui se produit pour des pressions plus faibles que la pression de vapeur saturante du gaz, et à des températures assez basses, voisines du point d'ébullition de la phase adsorbable. Une simplification du phénomène d'adsorption à une liquéfaction par compression isentropique permet d'exprimer plus aisément l'énergie libre mise en jeu.

$$-\Phi = -\Delta G = \int_p^{P_0} V dp = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad [I-3]$$

ΔG représente la variation d'énergie libre au cours de l'adsorption, P_0 la pression de vapeur saturante, P est la pression à laquelle a lieu le phénomène d'adsorption pour un Φ qui correspond dans ce cas à l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant pour un état liquide.

Le potentiel d'interaction total entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant est la somme totale des potentiels d'interaction adsorbat-adsorbant et adsorbant-adsorbant, dite expression des potentiels de Lennard-Jones [2] p9.

$$\Phi_{\text{total}} = \Phi_{\text{adsorbat-adsorbant}} + \Phi_{\text{adsorbant-adsorbant}} \quad [I-4]$$

Dans le cas du phénomène d'adsorption, on s'intéresse plus précisément aux interactions adsorbat-adsorbant, l'adsorbant n'intervenant que faiblement en ce qui concerne les interactions adsorbat-adsorbant.

Les interactions adsorbat-adsorbant sont la résultante de trois contributions [2] : principalement les interactions de Van Der Waals, les interactions électrostatiques et liaisons chimiques. La dernière de ces contributions est plus propre au phénomène de chimie-sorption impliqué dans les réactions catalytiques. Plus récemment la π -complexation impliquant la formation de liaisons faibles fait son apparition dans les procédés de séparation par adsorption. Dans le cas de l'adsorption physique à proprement parler, le potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant est donc uniquement la somme des potentiels d'interaction Φ non spécifiques et électrostatiques (spécifiques).

$$\Phi = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_{Ind} + \Phi_{F\mu} + \Phi_{FQ} \quad [I-5]$$

Les potentiels d'interaction non spécifiques comprennent :

- Energie de dispersion Φ_D : à grande distance intermoléculaire, les interactions de Van Der Waals interviennent, elles sont proportionnelles à $\frac{1}{r^6}$ où r représente les molécules d'adsorbant et d'adsorbant en interaction.
- Energie de répulsion Φ_R : à très courte distance $\propto \frac{1}{r^{12}}$, lorsque la molécule d'adsorbant s'approche de la surface de l'adsorbant, les nuages électroniques des molécules d'adsorbant et d'adsorbant interagissent et provoquent une force de répulsion.

Ces deux contributions sont dites non-spécifiques et existent pour l'ensemble des systèmes adsorbat-adsorbant. Au contraire, les trois dernières sont spécifiques et dépendent de la présence ou non de charge à la surface du solide pouvant mener à la création d'un champ électrique. Ces potentiels d'interaction d'it spécifiques sont électrostatiques et peuvent se résumer en la somme trois contributions d'interactions entre :

- le champ électrique E créé par la présence de charges en surface de l'adsorbant et un dipôle permanent (molécule avec moment polaire μ ex : H_2O) $\Phi_{F\mu}$.
- un gradient de champ électrique et un quadripôle, une molécule avec moment quadripolaire Q (ex : CO_2) Φ_{FQ} .
- le champ électrique et un dipôle induit : énergie d'induction Φ_{Ind} .

Suivant la nature du système adsorbant-adsorbant l'une ou l'autre des familles de potentiel d'interaction domine. Dans le cas d'un charbon actif, les interactions non spécifiques sont prédominantes contrairement au cas des oxydes métalliques, zéolithes et autres solides ioniques.

L'adsorption est obtenue lorsque la distance séparant la surface de l'adsorbant de l'adsorbant entraîne l'annulation de la dérivée spatiale de l'énergie potentielle d'interaction Φ . On est ainsi en présence d'un minimum énergétique pour une certaine distance d'équilibre r_{eq} (figure I-3).

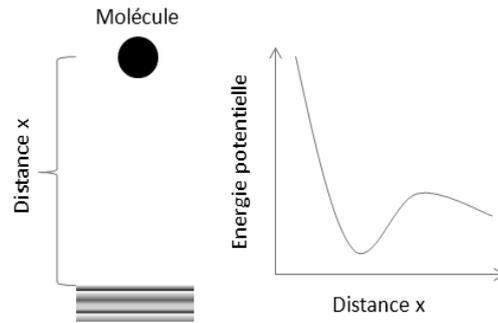


Figure I-3 Diagramme énergétique de l'adsorption [3]

1.2.2. EQUILIBRES D'ADSORPTION

Pour caractériser l'adsorption, des lois décrivent les quantités de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en phase fluide et de la température.

1.2.2.1. ISOTHERMES D'ADSORPTION : CLASSIFICATION DE BRUNAUER

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité de matière adsorbée q_i ($\text{mol}_{\text{adsorbant}}/\text{m}^3_{\text{adsorbant}}$) en fonction de la concentration de l'adsorbant (ou sa pression partielle $p_i(\text{Pa})$) en phase fluide à température constante.

$$q_i = f(p_i, T) \quad [I-6]$$

Les isothermes sont caractéristiques du système adsorbant-adsorbant considéré. Brunauer [11] les a classés en cinq types (Figure I-4) suivant leur allure :

- Les isothermes de type I sont spécifiques d'une adsorption en simple couche. C'est le cas généralement des adsorbants microporeux où une monocouche suffit à saturer les micropores.
- Les isothermes de type II concernent les adsorptions multicouches dans le cas des adsorbants à structure dispersée où un phénomène de condensation capillaire survient avant la saturation complète des pores.
- Les isothermes de type III sont semblables aux types II, seules diffèrent les forces des interactions adsorbant-adsorbant (moins fortes) et entre adsorbats (plus fortes).
- Les isothermes de type IV sont caractéristiques de la formation de deux couches d'adsorbant qui peuvent être sur une surface plane ou parois de pores aux diamètres élevés.
- Enfin les types V sont similaires des types I à la différence que les interactions entre adsorbats sont plus importantes.

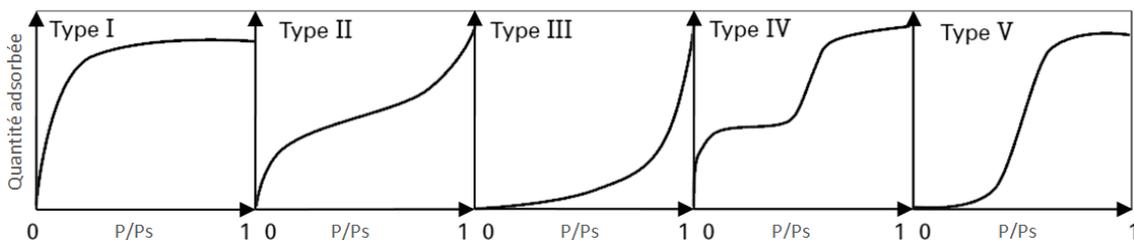


Figure I-4 Classification de Brunauer des isothermes d'adsorption en phase gazeuse [4]

De nombreuses relations permettent la description de ces isothermes à l'aide de modèles [1], [2], [10], [12] thermodynamiques ou cinétiques. Nous limiterons cependant à l'étude de modèles plus simples, plus ou moins empiriques, mais largement utilisés grâce à leur qualité de description suffisante. Dans le cas des solides microporeux que sont les zéolithes, les isothermes de type I décrivent le phénomène d'adsorption. Aussi, les modèles décrits par suite seront bornés à ce type d'isothermes, en commençant tout d'abord par la description de cas simple monoconstituant puis en les complexifiant au cas multiconstituant.

1.2.2.2. EQUILIBRES MONOCONSTITUANTS

Les modèles d'isothermes d'adsorption sont généralement basés sur une approche de surface ou sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Les modèles les plus couramment utilisés pour les isothermes de type I sont décrits ci-après.

MODELE DE LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir est basée sur le modèle d'adsorption le plus simple, considérant une adsorption monocouche. Les hypothèses prises par ce modèle sont les suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites
- Une seule molécule peut être adsorbée par site
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents
- Les interactions entre les molécules adsorbées voisines sont négligées

Dans le cas de l'adsorption d'un gaz pur, on écrit l'isotherme de Langmuir sous la forme suivante :

$$\frac{q_i}{q_i^s} = \frac{K_L^i p_i}{1 + K_L^i p_i} \quad [I-7]$$

Avec q_i la concentration en phase adsorbée ($\text{mol}_{\text{adsorbant}}^i / \text{m}^3_{\text{adsorbant}}$), q_i^s la concentration en phase adsorbée i à saturation de l'adsorbant en monocouche, p_i la pression partielle de l'adsorbant dans la phase fluide (Pa), K_L^i la constante d'équilibre de Langmuir (Pa^{-1}). La constante d'équilibre K_i varie selon la relation de Van't Hoff, avec pour énergie d'activation ΔH (J/mol_i), l'enthalpie d'adsorption de i sur l'adsorbant, une grandeur négative.

$$K_L^i = K_0^i \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad [I-8]$$

Les isothermes de type I des composés légers sont assez fidèlement représentées grâce à ce modèle. Dans le domaine des basses pressions, l'expression de cette isotherme peut se réduire à une relation linéaire type loi de Henry basée sur l'équation d'état des gaz parfaits. (K_H constante de Henry) par analogie avec les systèmes d'équilibre de phases gaz/liquide.

$$q = K_H p \quad [I-9]$$

Ces modèles sont basés sur des approches de remplissage de volume avec l'application du potentiel de Polanyi [13] en 1914. Dans cette approche sont considérées les interactions entre molécules d'adsorbats et la surface d'adsorbant et sont déterminées à l'aide d'un champ de potentiel ϵ_p . Le volume cumulé, V , de la phase adsorbée est fonction de ce potentiel :

$$\epsilon_p = -\Delta G = \int_p^{P_0} V_m dP = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad [I-10]$$

Avec V_m le volume molaire de la phase adsorbée. On définit ainsi le volume cumulé de phase adsorbée comme étant :

$$V = nV_m \quad [I-11]$$

n représente le nombre de moles adsorbées par unité de masse d'adsorbant. Ainsi selon la proposition empirique de Dubinin-Radushkevich [10] (D-R) il est possible de représenter le volume cumulé de phase adsorbée par :

$$V = V_0 \exp\left(-k \frac{\epsilon_p^2}{\chi^2}\right) \quad [I-12]$$

Où V_0 est le volume maximum de phase adsorbée lequel est égal au volume des micropores de l'adsorbant, χ un coefficient caractérisant la polarisabilité de l'adsorbant et k une constante. Cette expression est plus généralement exprimée sous la forme suivante, avec E_0 l'énergie caractéristique de l'adsorption d'un gaz « standard », le benzène habituellement.

$$V = V_0 \exp\left[-\left(C \ln \frac{P_0}{P}\right)^2\right] \quad \text{avec} \quad C = \frac{RT}{\chi E_0} \quad [I-14]$$

L'introduction d'un paramètre supplémentaire « m » en remplacement de l'exposant « 2 » mène à l'équation de Dubinin-Astakhov (D-A). La valeur de ce paramètre est déterminée empiriquement et peut prendre une valeur de 1 à 14, il traduit une distribution de taille de pores dans l'adsorbant soit l'hétérogénéité des sites d'adsorption.

Ces modèles d'isotherme sont cependant inadaptés au domaine des faibles pressions où ils ne sont pas conformes à la loi de Henry.

MODELE DE TOTH

D'autres relations plus empiriques comme le modèle de Toth ont été développées. L'hypothèse que l'isotherme d'adsorption d'un gaz pur suit une loi de Henry à basse pression n'est pas toujours respectée. Celle-ci définissait une pente à l'origine de l'isotherme comme positive avec $K_t^i (Pa^{th})$ pour constante.

$$\frac{q_i}{q_i^s} = \frac{p_i}{(\kappa_t^i + p_i)^{1/th}} \quad [I-15]$$

Dans le cas de cette isotherme la pente à l'origine est bien définie comme positive, mais sa dérivée seconde tend vers $-\infty$ lorsque $t < 1$. t est un paramètre empirique qui traduit l'hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption.

1.2.2.3. EQUILIBRES MULTICONSTITUANTS

L'extension des relations précédentes au cas des mélanges permet de déduire les données d'équilibres multiconstituants à partir des données des corps purs. On obtient ainsi des expressions analytiques caractérisant ces équilibres. Les interactions entre adsorbats étant difficiles à prendre en considération ces modèles donnent des résultats satisfaisants dans le cas de systèmes simples.

Le modèle de Langmuir étendu aux multiconstituants devient :

$$\frac{q_i}{q_i^s} = \frac{K_L^i p_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_L^i p_i} \quad [I-16]$$

Une extension similaire de la relation de Toth est également possible [14] :

$$\frac{q_i}{q_i^s} = \frac{\frac{K_t^i p_i}{RT}}{\left(1 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{K_t^i p_i}{RT}\right)^t\right)^{1/t}} \quad [I-17]$$

De même, des extensions aux cas de multiconstituants ont été développées dans le cas des modèles D-A et D-R avec notamment l'extension de Bering et al [15] puis Doong and Yang [10] améliorée jusqu'à récemment [16]. Elle permet désormais de modéliser plus précisément des adsorptions de systèmes complexes comme le cas du couple polaire/polaire H_2O/CO_2 sur une zéolithe, même si sa mise en œuvre reste délicate.

Dans le cadre d'une adsorption multiconstituant, chaque adsorbat va interagir de façon différente avec l'adsorbant. Aussi une sélectivité d'adsorption propre à la compétition entre deux adsorbats peut être définie. Celle-ci peut être la conséquence de critères thermodynamiques et cinétiques. Il est ainsi possible de définir un terme de sélectivité de l'adsorbant en une espèce i vis-à-vis d'une autre espèce j . Il est défini par α_{ij} ou facteur de séparation.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad [I-18]$$

y représente la fraction molaire en phase adsorbée, x celle en phase fluide.

1.2.3. TRANSFERT DE MATIERE EN PHASE GAZEUSE DANS UN SOLIDE POREUX

Les solides poreux utilisés dans des applications d'adsorption disposent généralement d'une surface spécifique importante. L'essentielle de cette surface est à l'intérieur du grain. Pour que le phénomène d'adsorption soit rendu possible, les molécules éventuellement adsorbables et vectorisées ou non dans un gaz inerte doivent pénétrer dans la structure poreuse et atteindre les sites d'adsorption au cours d'une adsorption ou s'en extraire au cours d'une désorption. Ces phénomènes de transfert de matière au sein du grain sont

limités par différentes résistances de diffusion et diffèrent avec les propriétés physiques et géométriques du système.

La figure I-5 représente les différents niveaux de la structure d'un grain de zéolithe, desquels résultent les différentes résistances au transfert de matière dominées par les phénomènes de diffusion. Une résistance au transfert dans le film des cristaux de zéolithe existe également, mais sa valeur est difficilement accessible et souvent négligeable. De la même manière, une résistance dans le film externe à la surface du grain est présente, celle-ci est fortement liée à l'écoulement dans le lit, son évaluation sera détaillée par la suite.

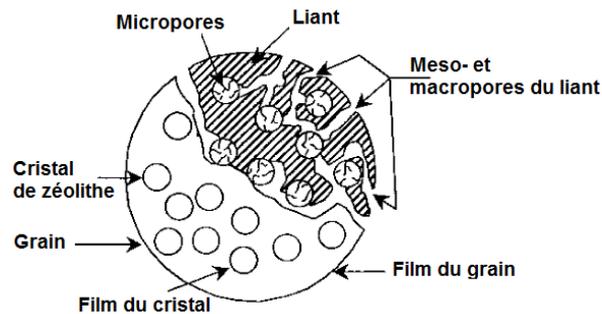


Figure I-5 Composition et résistances au sein d'un grain de zéolithe

1.2.3.1. PHENOMENE DE DIFFUSION EN MILIEU POREUX

La diffusion en milieu poreux peut s'exprimer comme étant le flux de molécules traversant une surface que définit la section de pores. Selon la première loi de Fick, un flux molaire diffusif d'une espèce i , de densité J_i ($mol_i / (m^2 * s)$), de concentration C_i (mol_i / m^3), traversant une section peut s'écrire comme le produit d'un coefficient de diffusion D_i (m^2/s) sur l'aire de la section et le gradient concentration (force motrice) C (mol/m^3) sur cette section. Une analogie est donc faite avec la vitesse de déplacement de l'espèce i (v_i (m/s)) dans le fluide de vitesse moyenne (v (m/s)).

$$J_i \equiv C_i(v_i - v) = -D_i \times \nabla C_i \quad [I-19]$$

La loi de diffusion de Fick n'est rigoureusement applicable qu'aux mélanges binaires et aux espèces diluées. Dans le cas de systèmes plus complexes, une description plus précise des phénomènes de diffusion peut être nécessaire. La théorie de Maxwell-Stefan [17] est alors utilisée.

Par convention les densités de flux sont ici exprimées par rapport aux sections droites des pores, elles sont dites superficielles. Dans le cas de solide poreux, la diffusion doit être limitée aux seuls pores, on introduira donc le terme de porosité ε_p du solide. Dans le cas de pores représentables par des monopores cylindriques droits, avec $D_{p,i}$ le coefficient de diffusion de i dans un pore, on peut écrire simplement :

$$J_i = -\varepsilon_p \times D_{p,i} \times \nabla C_i \quad [I-20]$$

Cependant dans les solides cette configuration reste théorique. Le coefficient de diffusion doit également tenir compte de l'orientation aléatoire des pores dans le solide qui entraîne d'une part la définition d'une longueur de diffusion dans le grain d'autre part une diminution du gradient de concentration dans la

direction du flux au fur et à mesure de l'avancement. De plus, les variations de tailles de pores ne sont pas prises en compte. En cela, on définit généralement suivant la nature de l'adsorbant un coefficient de tortuosité τ qui prend ces différents facteurs en considération. Une correction de $D_{p,i}$ est effectuée pour l'exprimer comme le coefficient de l'espèce i dans le réseau de pores.

$$D_{p,i} = \frac{D_i}{\tau} \quad [I-21]$$

Au sein des pores, différents phénomènes de diffusions peuvent intervenir. Ceux-ci sont généralement fonction des tailles de pores, de l'enchaînement du réseau poreux, de la molécule diffusante. Ci-après sont détaillés les mécanismes couramment pris en compte dans l'évaluation des phénomènes de diffusion dans les macro- (> 50 nm) puis micropores (<2 nm). Les pores de taille méso-, sont généralement absents des zéolithes mises en forme, excepté le cas de zéolithes dégradées par traitement acide en vue de désalumination par exemple.

1.2.3.2. DIFFUSION MÉSO- ET MACROPOREUSE

Au sein des grains de zéolithes, avant d'atteindre la structure cristalline de la zéolithe, les molécules adsorbables doivent diffuser au sein du réseau macroporeux. Quatre mécanismes distincts de transport peuvent être identifiés : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen, la diffusion de Poiseuille, et la diffusion de surface. La diffusion macroporeuse effective est une quantité, représentant la somme des différentes résistances possibles définies précédemment et pondérées. L'évaluation de ces différentes résistances est facilement accessible, cependant la prédiction d'un terme de diffusion macroporeux effectif est souvent complexe et peu précise, car fortement dépendante de la structure du réseau de pores.

TORTUOSITE τ

La tortuosité, grandeur introduite par Epstein [18] pour exprimer la diffusion en milieu poreux, est une quantité difficile à évaluer de manière théorique de par la non-homogénéité générale des réseaux de pores dans un solide. Les ordres de grandeur de la tortuosité au sein de différents solides ont été expérimentalement évalués tableau I-4. On remarquera les grandes dispersions pour une même nature de solide.

Tableau I-4 Ordre de grandeur de la tortuosité dans des adsorbants commerciaux [2]

Solide adsorbant	Tortuosité
Alumine	2-6
Gel de silice	2-6
Charbon actif	5-65
Macroporosité de zéolithes	1,7-4,5

Dans le cas des grains de zéolithes, différentes corrélations ont été développées pour traduire cette tortuosité suivant le niveau de macroporosité du grain. Ceux-ci sont assimilables à une structure bidisperse constituée d'un amas de cristaux de zéolithes ($1 \mu\text{m} < R_{\text{cristal}} < 5 \mu\text{m}$) représentant la phase microporeuse diluée généralement dans 10 -20 % de liant représentant la phase macroporeuse.

Dogu et Dogu [19] ont proposé un modèle pour prédire la tortuosité de grains sphériques bidisperses pour des rapports de coefficients de diffusion $D_p/D_c > 10^2$, avec D_c le coefficient de diffusion dans les micropores. Dans ce cas, la contribution de la diffusion microporeuse est alors significative excepté si la fraction de macroporosité du solide est très importante. Ils expriment alors la tortuosité dans la macroporosité comme :

$$\tau = \frac{\varepsilon_p}{1 - \pi \left[(1 - \varepsilon_p) \frac{3}{4\pi} \right]^{2/3}} \quad [I-22]$$

ε_p définit la fraction de macroporosité dans le grain.

DIFFUSION MOLECULAIRE D_m

Lorsque le diamètre des pores est important par rapport à la taille de la molécule, ou lorsque la pression est importante, le trajet libre moyen est très faible comparé au diamètre des pores. La résistance au flux de matière ne provient donc que de la collision entre les molécules. Cette résistance est traduite par la diffusion moléculaire [1]. Si celle-ci est l'unique phénomène de diffusion dans la macroporosité, on a alors :

$$D_p = \frac{D_m}{\tau} \quad [I-23]$$

Pour un mélange gazeux binaire, la diffusion moléculaire peut être estimée en utilisant l'équation théorique de Chapman-Enskog [20], liée à la cinétique des gaz.

$$D_m = \frac{0,0018583 \times T^{1,5} \times \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}}{P \times \sigma_{1-2}^2 \times \Omega_{1-2}} \quad [I-24]$$

D_m (cm^2/s) la diffusivité de l'espèce 1 dans 2, avec M_i (g/mol) la masse moléculaire de chaque espèce, T (K) la température, P (atm) la pression totale, σ_{1-2} (Angström) = $\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ le diamètre de collision de Lennard-Jones, Ω_{1-2} l'intégrale de collision fonction de kT/ε_{1-2} , k la constante de Boltzman. Les valeurs de ces différents paramètres sont tabulées [20].

DIFFUSION DE KNUDSEN D_k

A l'opposé, lorsque le diamètre des pores est de l'ordre de grandeur de la taille de la molécule, ou lorsque la pression est faible, le libre trajet moyen est plus important que la taille des pores, ce qui signifie que les collisions entre les molécules et les parois des pores sont plus fréquentes que les collisions intermoléculaires. Cette résistance au flux de matière est appelée diffusion de Knudsen [1]. Dans ce régime chaque espèce diffuse indépendamment, ce qui traduit l'indépendance de ce phénomène de diffusion avec la composition et la concentration du mélange gazeux. Celle-ci est estimée à l'aide de l'expression suivante :

$$D_{k,i} = 9,7 \cdot 10^3 \times r_p \times \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2} \quad [I-25]$$

$D_{k,i}$ (cm^2/s) la diffusivité de Knudsen pour chaque espèce i avec r_p (cm) représente le rayon moyen des pores, T (K) la température, M_i (g/mol) la masse molaire de l'espèce diffusant. Dans ce cas, on écrira :

$$D_{p,i} = \frac{D_{k,i}}{\tau} \quad [I-26]$$

DIFFUSION DE SURFACE D_S

Aux mécanismes de diffusion précédents considérant le transport en phase gazeuse, il convient de prendre en compte un mécanisme dit de diffusion de surface qui traduit un phénomène dans la phase adsorbée à la surface du solide [1]. Bien que la mobilité en phase adsorbée soit en général plus faible qu'en phase gazeuse, la concentration y est beaucoup plus grande, donc, dans le cas d'une épaisseur de phase adsorbée importante, ce phénomène est significatif. C'est-à-dire, dans le cas d'une température proche du point d'ébullition de l'espèce considérée et dans le cas des pores de faibles diamètres pour lesquels on attribue le mécanisme de diffusion dominant en phase gazeuse à Knudsen. C'est un processus activé, analogue à la diffusion dans les micropores. Sa dépendance avec la température peut être corrélée à l'aide de l'équation d'Eyring :

$$D_S = D_S^* \times \exp\left(\frac{-E_a^s}{R \times T}\right) \quad [I-27]$$

Avec D_S (m^2/s) la diffusion de surface, D_S^* (m^2/s) le facteur préexponentiel et E_a^s (J/mol) l'énergie d'activation du mécanisme. La diffusion de surface dépend également de la concentration en phase adsorbée. Il est difficile de corréler précisément ces deux phénomènes, seules des données expérimentales sont disponibles pour décrire ce phénomène. Dans le cas de l'adsorption de l'eau et autres molécules diffusant rapidement dans les zéolithes une contribution significative de la diffusion de surface peut être observée en parallèle à la diffusion microporeuse [21]. Cette observation a été faite uniquement dans le cas de lit de larges cristaux de zéolithe. Dans le cas des zéolithes mises en forme où les cristallites de taille micrométrique sont dispersées dans un liant, ce phénomène n'a pas cours. L'adsorption dans les zéolithes peut uniquement s'effectuer dans les micropores et parfois au niveau des mésopores créés par déstructuration de la zéolithe. Ce phénomène est donc souvent négligé.

DIFFUSION DE POISEUILLE D_μ

S'il y a une différence de pression à travers une particule alors un flux laminaire forcé contribuera à augmenter le flux de matière à travers les macropores. Ce flux convectif pourra s'exprimer à l'aide d'une diffusion équivalente de Poiseuille [1] comme étant :

$$D_\mu = \frac{P \times r_{pore}^2}{8 \times \mu} \quad [I-28]$$

P (dynes/cm²) la pression absolue, μ (Poise) la viscosité du fluide, et r_p (cm) le rayon moyen des pores. En lit fixe, cette résistance n'est généralement pas prise en compte, car la perte de charge autour d'une particule est négligeable.

REGIME DE DIFFUSION TRANSITIONNEL

Dans un cas intermédiaire, ce qui est généralement le cas lorsque la diffusion moléculaire et le régime de Knudsen sont du même ordre de grandeur. En effet, pour le cas d'adsorbant de type zéolithe, la diffusion de Poiseuille et de surface peuvent être négligées. On se trouve en présence d'un régime transitionnel [1] et on écrit :

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{k,i}} + \frac{1}{D_m} \quad D_{p,i} = \frac{D_i}{\tau} \quad [I-29]$$

1.2.3.3. DIFFUSION INTRA CRISTALLINE

Le mécanisme de diffusion dans les micropores est plus complexe que dans les macropores du fait notamment des fortes interactions entre la molécule d'adsorbat et le solide. Ce phénomène nécessite d'être décrit dans le cas particulier des zéolithes où l'adsorption s'effectue au niveau des micropores. Il s'apparente à la diffusion dans une phase solide. Ce mécanisme peut être représenté comme le passage d'une molécule d'un site d'adsorption à un autre [1]^{p141}, en cela c'est un phénomène activé qui nécessite le franchissement d'une barrière énergétique pour se déplacer de site en site. La diffusion intra cristalline est influencée [21] par:

1. La concentration des molécules diffusant dans le cristal
2. La température
3. La géométrie et dimension des canaux de la zéolithe
4. La forme, la taille et la polarité de la molécule diffusant
5. La position, le nombre, la charge et la taille des cations présents

Pour un système gaz-zéolithe donné, la diffusivité est définie à l'aide des deux premières propriétés influençant la diffusion : la température et la concentration. La force motrice de la diffusion ici considérée est donc le gradient de potentiel chimique [1]^{p143}, selon la correction de Darken [I-30].

$$D_c = D_{c0} \times \frac{d(\ln P_i)}{d(\ln C_i)} \text{ avec } D_{c0} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \quad [I-30]$$

P_i (Pa) est la pression partielle de l'espèce adsorbable i , C_i (mol/m^3) la concentration en adsorbat adsorbé dans les pores. D_{c0} (m^2/s) définit la dépendance de la diffusion selon la température, elle s'exprime à l'aide d'une équation de type Eyring (E_a (kJ/mol) une énergie d'activation, R (J/(mol.K)) la constante des gaz parfait, D_0 (m^2/s) le facteur pré-exponentiel.). Dans le cas de systèmes à faibles concentrations et si la loi de Henry peut s'appliquer, on a : $D_c \approx D_{c0}$. La détermination de ce terme de diffusion est délicate expérimentalement ce qui donne lieu à une grande dispersion dans les valeurs mesurées selon la méthode de mesure employée. Cette mesure peut être effectuée en utilisant des différentes techniques [1], [19] : chromatographiques, de réponse en fréquence, RMN... Quelques données disponibles de diffusion microporeuses sont exposées dans le tableau I-5.

Tableau I-5 Diffusivités microporeuses pour quelques systèmes

Adsorbant	Adsorbat	Diffusivité microporeuse (m^2/s)
NaX	eau	$>10^{-11}$ [22]
LTA 5A	propane	10^{-12} [23]
LTA 5A	N_2	10^{-10} [24]

Le terme de diffusion microporeuse est généralement le terme de diffusion limitant en témoignant les faibles valeurs contenues dans le tableau I-5. L'évaluation des coefficients de diffusion opérant dans le grain est

nécessaire à l'évaluation des coefficients de transfert de matière dans ce même grain et qui définissent une partie de la dynamique d'adsorption au sein d'un lit fixe.

1.3. ADSORPTION EN LIT FIXE

Après avoir détaillé le phénomène d'adsorption et passé en revue les différents mécanismes diffusionnels pouvant avoir cours à l'échelle de la particule d'adsorbant (figure I-5) bidisperse dans le cas des zéolithes, nous allons désormais nous intéresser à ceux à l'échelle de la colonne d'adsorption (figure 6).

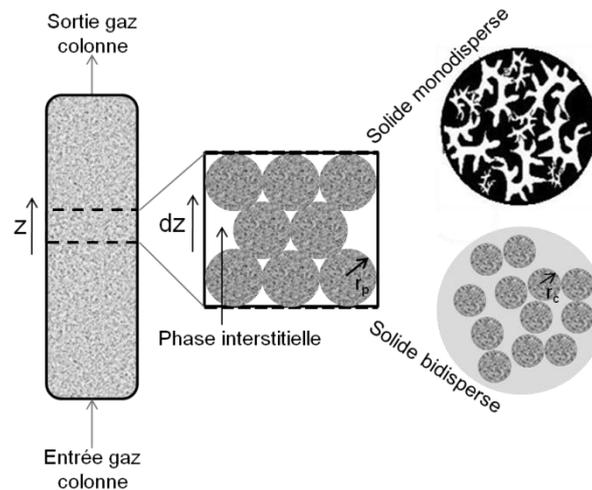


Figure I-6 Echelles d'une colonne d'adsorption en lit fixe : z hauteur de colonne, r_p : rayon de particule, r_c : rayon de cristal

Le procédé d'adsorption est très largement mis en œuvre dans des systèmes en lits fixes. La modélisation de la dynamique de ces procédés nécessite la prise en compte des phénomènes d'écoulement dans la phase interstitielle, afin notamment d'effectuer les bilans de matière et d'énergie.

1.3.1. ECOULEMENT EN LIT FIXE

Cet écoulement est généralement considéré dans un lit fixe comme étant piston avec prise en compte d'un phénomène de dispersion. L'évaluation des pertes de charge et phénomènes de dispersion de cet écoulement est nécessaire à une modélisation dynamique d'un lit fixe.

1.3.1.1. DISPERSION

Dans un milieu poreux, l'écoulement d'un fluide diffère d'un écoulement purement convectif dans une canalisation vide. Il résulte de la combinaison du mouvement brownien caractérisé par la diffusion moléculaire et le mélange turbulent se produisant au cours de la rencontre du courant gazeux avec les particules modifiant les vitesses locales d'écoulement dans la phase interstitielle. Ce phénomène se traduit par de la dispersion de matière. Cette manifestation peut être représentée par la loi de diffusion de Fick. Il est ainsi possible d'écrire un modèle d'écoulement piston incluant un phénomène de dispersion $D_{x,y,z}$ par superposition de flux convectif et diffusionnel.

$$N_i = -\varepsilon_{lit} D_{x,y,z} \nabla C_i + v C_i \quad [I-31]$$

N_i ($mol/(m^2 * s)$) représente le flux molaire pour l'espèce i dans la colonne, v (m/s) la vitesse superficielle du fluide (à l'échelle d'une section de colonne), ε_{lit} la porosité intergrains du lit d'adsorbant et C_i (mol_i/m^3) la concentration de l'espèce i dans la phase gazeuse.

On recherche généralement à minimiser ce phénomène de dispersion, car il a pour effet d'étaler le profil de concentration le long de la colonne d'adsorption ce qui ne facilite pas d'éventuelles séparations. De par la nature du phénomène de dispersion dans la colonne, seule celle orientée dans le sens d'écoulement du fluide (axiale) est considérée, la dispersion radiale est, quant à elle, négligée. Le nombre de Peclet (Pe) permet généralement d'évaluer l'importance de la dispersion axiale D_z .

$$Pe = \frac{2 R_p \mu_{gaz}}{D_z \rho_{gaz}} \quad [I-32]$$

R_p (m) représente le rayon d'une particule, d'un grain de zéolithe. Les contributions de la diffusion moléculaire et du mélange turbulent sont additives, les nombres de Peclet $(Pe)_m$ et $(Pe)_t$ y réfèrent, on peut écrire ainsi :

$$\frac{1}{Pe} = \frac{1}{(Pe)_m} + \frac{1}{(Pe)_t} \quad [I-33]$$

Dans le cas d'un régime turbulent le coefficient de dispersion axiale D_z , peut être défini par [1] :

$$D_z = \gamma_1 D_m + \gamma_2 2R_p v \quad \text{avec} \quad \gamma_1 = 0,45 + 0,55\varepsilon_{lit} \text{ et } \gamma_2 \approx 0,5 \quad [I-34]$$

En régime intermédiaire Edward et Richardson (1968) ont proposé la corrélation suivante :

$$\frac{D_z}{2R_p v} = \frac{\gamma_1 D_m}{2R_p v} + \frac{1}{Pe'_\infty \left(1 + \beta \frac{\gamma_1 D_m}{2R_p v}\right)} \quad [I-35]$$

avec $\gamma_1 = 0,73$; $\beta = 13$ et $Pe'_\infty = 2$ pour $R_p > 0,15$ cm ou $Pe'_\infty = 3,35R_p$ pour $R_p < 0,15$ cm

Pour un régime similaire Wen et Fan [25], (1975) propose une corrélation à l'aide des nombres de Reynolds particulaire Re_p et de Schmidt Sc :

$$\frac{\rho_{gaz} D_z}{2R_p v} = \frac{0,3}{Re_p Sc} + \frac{0,5}{1 + 3,8/(Re_p Sc)} \quad [I-36]$$

pour $0,008 < Re_p < 400$ et $0,28 < Sc < 2,2$

Dans les corrélations précédentes, un régime intermédiaire ou turbulent est considéré et il n'est pas nécessaire de prendre en compte la porosité des particules dans le calcul du phénomène de dispersion : le régime turbulent assurant une concentration uniforme autour de chaque particule au contraire d'un régime laminaire. Un mécanisme d'adsorption rapide au sein de la particule entraîne dans le cas d'un régime laminaire un profil de concentration asymétrique au travers des particules qui contribue de façon non négligeable au phénomène de dispersion axiale. La contribution au phénomène de dispersion dépend de la diffusion intraparticulaire effective et de l'amplitude du gradient de concentration à travers la particule, à faible Reynolds dans le cas des gaz cet effet est non négligeable. Wakao [26] a proposé la corrélation suivante dans le

cas d'une isotherme rectangulaire (isotherme de type I avec atteinte du plateau d'adsorption à faible pression partielle):

$$\frac{D_z}{2R_p u} = \frac{20}{\varepsilon_{lit}} \left(\frac{D_m}{2R_p v} \right) + \frac{1}{2} = \frac{20}{Re Sc} + \frac{1}{2} \quad [I-37]$$

Que l'on peut écrire également comme :

$$D_z = \frac{D_m}{\varepsilon_{lit}} (20 + 0,5 Sc Re) \quad [I-38]$$

L'emploi de cette expression permet une meilleure prise en considération du terme de dispersion axiale dans le cas de l'adsorption d'espèces fortement adsorbables en régime laminaire, sur des particules poreuses.

1.3.1.2. DIFFUSION DANS LE FILM

Le transport de matière entre les particules et la phase fluide est généralement exprimé à l'aide d'un modèle de film. La résistance au transfert de matière dans le film est considérée comme uniquement diffusionnelle dans un film de faible épaisseur en surface des particules. En régime permanent, on ne considère que le flux de matière normal à l'interface du film. L'hypothèse d'un flux total nul est généralement utilisée pour exprimer le flux molaire à travers le film, en supposant.

$$N_1 = -N_2 = k_f (C_1^0 - C_1^{\delta f}) \quad [I-39]$$

N_1 et N_2 ($mol/(m^2 * s)$) représentent les flux molaires des espèces 1 et 2, C_1^0 et $C_1^{\delta f}$ (mol/m^3) les concentrations de l'espèce 1 de part et d'autre du film et k_f (m/s) le coefficient de transfert de matière dans le film. Le nombre adimensionnel caractéristique du transfert de matière dans le film est le nombre de Sherwood Sh .

$$Sh = \frac{2 \times k_f \times R_p}{D_m} \quad [I-40]$$

Plusieurs corrélations ont été proposées pour exprimer le nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds particulaire et de Schmidt Sc . Dans le cas de faibles Reynolds, la corrélation de Wakao et Funazkri [27] est valable.

$$3 < Re_p < 10^4 \quad Sh = 2 + 1,1 \times Sc^{1/3} \times Re_p^{0,6} \quad [I-41]$$

1.3.1.3. PERTES DE CHARGE

Pendant l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux, différentes formes de friction interagissent et dissipent une part d'énergie mécanique en thermique entre :

- Le fluide et la paroi.
- Le fluide et les particules.
- Les filets de fluide.

Des variations de pression du fluide en découlent nommées pertes de charge et modifient la vitesse d'écoulement du fluide. L'écoulement dans un milieu poreux peut être résolu à l'aide d'une équation du type de Darcy. Dans le cas des écoulements à travers des lits d'adsorbants, plusieurs formulations types traduisant ces pertes de charge ont été développées par Furnas [28], Chilton et Colburn [29] et plus récemment par Leva [30] et Ergun [31]. Les corrélations définies précédemment ont pour objectif l'estimation du coefficient de friction f qui est défini par :

$$f = \left(\frac{2R_p}{L}\right) \times \frac{\Delta p}{\rho_g \times v^2} \quad [I-42]$$

Δp (Pa/m) représente la perte de charge linéaire subie par le fluide dans le lit et L (m) la longueur du lit. La corrélation de Chilton-Colburn [29] définit ce terme comme suivant :

$$Si Re < 40 \quad f = \frac{805}{Re} \quad - \quad Si Re > 40 \quad f = 38/Re^{0,15} \quad [I-43]$$

La corrélation d'Ergun est la suivante :

$$f = \frac{1}{\psi} \left(\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}^3}\right) \left[\frac{150(1-\varepsilon_{lit})}{Re_p} + 1,75\right] \quad [I-44]$$

Dans la corrélation d'Ergun, le nombre de Reynolds particulaire est utilisé (grandeur caractéristique définie par le diamètre des particules composants le lit). L'emploi de l'expression d'Ergun est préférable de par sa dépendance à la porosité du lit. ψ représente un facteur de forme permettant d'obtenir un diamètre équivalent suivant la nature des adsorbants : pour des zéolithes sous forme d'extrudés la valeur de ce facteur est de l'ordre de 0,8. Les effets de parois doivent être également pris en compte si le diamètre du lit n'est pas suffisamment large par rapport celui de la particule. Un facteur de correction a été estimé par Furnas [28] (figure I-4) et dépend du régime d'écoulement.

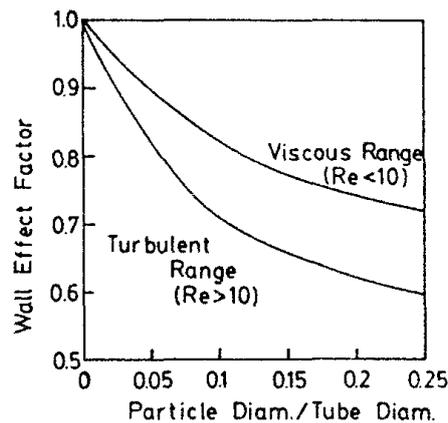


Figure I-7 Effet de parois sur l'écoulement d'un fluide en milieu poreux en lit fixe selon Furnas [28]

L'association de la définition du coefficient de friction avec la corrélation développée par Ergun permet de calculer la perte de charge sur la hauteur du lit comme :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\mu_{gaz}}{\rho_{gaz} \times 2R_p \times \psi} \left[150 \frac{(1-\varepsilon_{lit})^2}{\varepsilon_{lit}^3} Re_p + 1,75 \frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}^3} Re_p^2 \right] \quad [I-45]$$

p (Pa) représente une pression relative. Dans le cas des faibles Reynolds (en régime laminaire), on peut limiter l'expression au premier terme de l'expression.

$$\frac{\partial p}{\partial z} \approx \frac{\mu_{gaz}}{\rho_{gaz} \times 2R_p \times \psi} \left[150 \frac{(1-\varepsilon_{lit})^2}{\varepsilon_{lit}^3} Re_p \right] \quad [I-46]$$

1.3.2. BILANS DE MATIÈRE

1.3.2.1. BILAN EN PHASE EXTRAGRANULAIRE

Dans le cas d'un lit fixe une représentation à l'aide d'un modèle piston avec dispersion axiale est adéquate. Le bilan de matière en phase fluide s'écrit généralement comme la somme d'un terme convectif lié à la vitesse du fluide, du terme de dispersion exprimée sous la forme d'une diffusion de Fick sans oublier un terme d'accumulation et de transfert à la phase solide.

$$\nabla(-\varepsilon_{lit} D_z \nabla C_i) + \nabla(v \times C_i) + \varepsilon_{lit} \frac{\partial C_i}{\partial t} - F_i = 0 \quad [I-47]$$

- $\nabla(-\varepsilon_{lit} D_z \nabla C_i)$: dispersion
- $\nabla(v \times C_i)$: convection
- $\varepsilon_{lit} \frac{\partial C_i}{\partial t}$: accumulation
- $-F_i$: échange entre les phases solides et fluide (mol i / (s * m³))

Les conditions aux limites suivantes sont généralement utilisées [32] : une condition de continuité des flux est appliquée de part et d'autre de l'entrée de la colonne. Le flux de matière avant l'entrée dans la colonne est considéré comme uniquement convectif.

$$-n \times (-\varepsilon_{lit} D_z \nabla C_i + v \times C_i) = C_{i0} v_0 \quad [I-48]$$

n représente un vecteur normal à la surface limite (section de la colonne), C_{i0} et v_0 les conditions de concentration et vitesse à entrée du réacteur. En sortie de la colonne, le gaz n'est plus en contact avec le solide adsorbant, il n'y a donc plus de variation de sa composition.

$$n \times (\nabla C_i) = 0 \quad [I-49]$$

1.3.2.2. BILAN EN PHASE INTRAGRANULAIRE

De nombreux modèles plus ou moins complexes basés sur les lois de diffusion de Fick ou Maxwell-Stefan permettent de détailler très précisément le transport de matière intragranulaire [33–35]. Leur utilisation nécessite une discrétisation très fine à l'échelle des grains (r_p , r_c) sur l'ensemble des coordonnées de l'espace. Les temps de résolutions de tels modèles sont très longs dans le cas d'une géométrie 3D complète. De plus la représentation 3D d'un empilement de grains plus ou moins sphériques nécessite de faire des hypothèses d'empilements arbitraires. Aussi, il est courant d'approximer le transfert de matière au niveau de chaque particule par un système localisé équivalent. Le modèle le plus couramment utilisé dans cet objectif est, le modèle dit, de LDF (Linear Driving Force). L'approximation faite dans ce modèle permet d'éliminer les coordonnées propres aux particules. Il repose sur une expression simplifiée des flux molaires à travers le solide. Ceux-ci sont considérés comme proportionnels à la différence des concentrations entre la surface externe du

solide et l'interne. La concentration interne est calculée à partir d'une concentration moyenne au sein de celui-ci. Le bilan dans la phase intragranulaire peut donc s'écrire comme :

$$F_i = (1 - \varepsilon_{lit}) \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad [I-50]$$

On a q_i ($mol\ i/m^3\ phase\ solide$), à savoir la quantité adsorbée dans la phase solide. Dans ce modèle les résistances au transfert de matière ne sont nullement négligées, mais incluses dans un coefficient global de transfert de matière k_i (1/s). On distingue deux catégories de modèles LDF : celui basé sur la quantité adsorbée en phase solide (LDFS), ou celui basé sur la concentration en phase fluide (LDFG).

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i^{LDFS} (q_i^e - q_i) \quad \text{ou} \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i^{LDFG} (C_i^e - C_i) \quad [I-51]$$

C_i^e et q_i^e représentent les concentrations d'équilibres en phase fluide ou adsorbée. On utilisera par la suite uniquement le modèle sous forme LDFS, on exprimera donc k_i^{LDFS} comme étant k_i .

Dans le cas de composés adsorbables présents en phase diluée (où la loi de Henry est valable), on peut utiliser le modèle simplifié linéaire introduit pour la première fois par Glueckauf [36] pour évaluer le coefficient de transfert de matière. Ce modèle considère la particule d'adsorbant comme homogène et ne contenant qu'une phase adsorbée de concentration uniforme dans la particule. Cette hypothèse permet d'utiliser un coefficient k_i (1/s) de résistance au transfert global incluant l'ensemble des phénomènes de résistance au transfert de matière (film + micropores + macropores). Il s'écrit sous la forme suivante dans le cas de particules sphériques bidisperses telles que les zéolithes :

$$\frac{1}{k_i} = K_i \left(\frac{R_p}{3 \times k_{fi}} + \frac{R_p^2}{\Omega \times \varepsilon_p \times D_{p,i}} + \frac{R_c^2}{\Omega \times D_{c,i} \times K_{H,i}} \right) \quad [I-52]$$

$D_{p,i}$ (m^2/s) représente les coefficients de diffusion effective dans les macro- et mésopores du solide, $D_{c,i}$ (m^2/s) le coefficient de diffusion dans le cristal de zéolithe (diffusion microporeuse) pour l'espèce i . k_{fi} (m/s) représente le coefficient de transport de l'espèce i dans le film entourant le grain de solide. R_p (m) et R_c (m) représentent respectivement les rayons des grains et cristaux de zéolithes. Ω est une constante empirique fixée généralement à 15 dans le cas de particules sphériques et $K_{H,i}$ la constante de Henry du constituant i ou la pente initiale de l'isotherme d'adsorption.

Ce modèle considère une uniformité de concentration dans les particules d'adsorbant. Dans le cas de particules de grands diamètres et de systèmes à la dynamique très rapide, cette hypothèse s'avère souvent fautive. Raghavan et al [37], l'ont montré notamment dans le cas de la simulation d'un procédé PSA. Aussi des termes correctifs à la LDF ont été utilisés [38] en tenant compte d'hypothèses sur les profils de concentration dans la particule.

1.3.3. BILANS D'ÉNERGIE

L'expression de l'équation de la chaleur dans un lit fixe d'adsorbant caractérise les phénomènes de transfert de chaleur au sein du lit entre les grains d'adsorbant et la phase fluide. La façon classique de décrire

ces phénomènes est de dissocier dans l'équation bilan la phase fluide et la phase solide. On écrira ainsi pour le bilan à l'échelle du lit [1] :

$$-\nabla(\lambda_e \nabla T_{gaz}) + \rho_{gaz} C p_{gaz} \nabla(v T_{gaz}) + \rho_{gaz} C p_{gaz} \frac{\partial T_{gaz}}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}}\right) \rho_p C p_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \left(\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}}\right) \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad [I-53]$$

Avec :

- $-\nabla(\lambda_e \nabla T_{gaz})$ le terme de dispersion traduite par la conductivité thermique effective du milieu λ_e .
- $\rho_{gaz} C p_{gaz} \nabla(v T_{gaz})$ le terme de transport convectif.
- $\rho_{gaz} C p_{gaz} \frac{\partial T_{gaz}}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}}\right) \rho_p C p_p \frac{\partial T_p}{\partial t}$ l'accumulation dans la phase fluide et solide.
- $\left(\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}}\right) \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t}$ le terme source issue de l'enthalpie d'adsorption pour les i composés.

Avec aux parois de la colonne d'adsorption des pertes thermiques par convection naturelle et rayonnement, introduites par un coefficient de convection h_w (W/m² * K) et l'émissivité du milieu ϵ .

$$-n \times (-\lambda_e \nabla T) = h_w (T_{ext} - T_w) + \epsilon \sigma_B (T_{ext}^4 - T_w^4) \quad [I-54]$$

La température de paroi T_w est une donnée difficile à évaluer dans le cas de gradients thermiques importants entre la phase fluide et solide. En général, le lit est considéré comme un milieu localement (à l'échelle du grain) homogène c'est-à-dire que l'on suppose l'absence locale de gradient thermique dans la phase fluide. En réalité, un gradient thermique existe au sein des grains. Le calcul du nombre de Biot thermique Bi_h permet de caractériser le rapport des gradients de température locale dans le fluide et le grain. On peut le définir à l'aide du nombre de Nusselt.

$$Bi_h = \frac{Nu}{6} \times \frac{\lambda_{gaz}}{\lambda_{solide}} \quad [I-55]$$

avec λ_{gaz} et λ_{solide} les conductivités thermiques respectives du gaz et du solide. La corrélation de Wakao [26] (1978) valable pour $3 < Re < 10000$, permet de déterminer le nombre de Nusselt. Pour un Reynolds inférieur à 3 le nombre de Nusselt est estimé comme égal à 2.

$$Nu = 2 + 1,1 Pr^{1/3} Re^{0,6} \quad [I-56]$$

Une valeur de $(Bi)_h \ll 1$ indique que le gradient de température entre le grain et le fluide l'entourant est largement supérieur à celui au sein d'une particule. L'équation bilan de la chaleur dans la particule peut donc être écrite comme suivant dans le cas de particules sphériques :

$$\rho_p C p_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{3h_p}{R_p} (T_{gaz} - T_p) \quad [I-57]$$

avec $\frac{3h_p}{R_p} (T_{gaz} - T_p)$ le terme d'échange entre la phase fluide et solide : à savoir de la convection forcée h_p (W/(m²*K)) à la surface des particules. Ce modèle décrit précédemment est nécessaire dans le cas de systèmes à forts gradients thermiques entre les phases solides et fluides. Ce qui est notamment souvent le cas en chauffage volumique type micro-ondes, et/ou dans le cas de particules de grande taille comparées à celle du

diamètre la colonne et de solide à très grande capacité calorifique... Ces systèmes ne permettent pas souvent d'effectuer l'hypothèse de gradient thermique nul entre les deux phases $T_p = T_{gaz} = T$. Si tel est le cas, le problème se simplifie : le bilan de l'équation de la chaleur est alors réduit à une unique expression.

$$-\nabla(\lambda_e \nabla T) + \rho_{gaz} C_{p_{gaz}} \nabla(vT) + \left(\rho_{gaz} C_{p_{gaz}} + \left(\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}} \right) \rho_p C_{p_p} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{1-\varepsilon_{lit}}{\varepsilon_{lit}} \right) \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad [I-58]$$

Le terme de dispersion induit par la conductivité thermique effective du milieu est un terme délicat à déterminer dans un lit fixe. Il doit prendre en compte différentes contributions liées à la fois aux conductivités propres de chaque phase, mais également les mécanismes de transfert de chaleur par rayonnement, conduction par contact entre grains, convection forcée à la surface du grain par le balayage gazeux. Sa méthode de calcul est détaillée en annexe 1.

1.3.4. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons pu voir les différents phénomènes : écoulement, transfert de matière et de chaleur à prendre en compte dans le cas de la description d'une adsorption en lit fixe. Il est ainsi possible de les décrire plus ou moins aisément suivant l'échelle du modèle choisi. L'approximation de la LDF est largement utilisée, car elle donne des résultats satisfaisants et dans des temps de calcul raisonnables pour des systèmes macroscopiques extrapolables à l'échelle de procédés industriels, notamment ceux détaillés dans la partie qui suit.

1.4. PROCÉDÉS D'ADSORPTION INDUSTRIELS

1.4.1. GÉNÉRALITÉS

La séparation et purification de mélanges gazeux par un procédé d'adsorption sélectif à l'aide d'un solide adsorbant micro ou mésoporeux est un procédé majeur des secteurs industriels chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, médicales et de l'environnement. Cette technologie s'est développée de manière très importante depuis les années 1980 [3], notamment à cause des contraintes de qualité de produits et environnementales actuelles. Les trois applications industrielles principales des adsorbants telles que les zéolithes concernent :

- l'extraction d'impuretés à l'échelle de traces dans un gaz.
- La séparation de mélanges gazeux.
- L'analyse de gaz (méthodes chromatographiques).

Des exemples d'applications industrielles en phase gazeuse sont référencés dans le tableau I-6.

Tableau I-6 Exemples d'applications industrielles de l'adsorption [39]

Applications	Séparations	Adsorbants
<i>Purifications de gaz</i>		
Dessiccation, décarbonatation, traitement de l'air, désulfurisation	(H ₂ O, CO ₂ , H ₂ S, COV...) / (air, gaz naturel...)	Gels de silice, alumines, zéolithes
<i>Séparation de gaz</i>		
Production d'oxygène, d'azote Production d'hydrogène	N ₂ /O ₂ CO ₂ , CH ₄ , CO.../H ₂	Zéolithes et tamis carbonés Charbons actifs et zéolithes

La séparation par un procédé d'adsorption est par nature un procédé discontinu incluant une phase d'adsorption suivie d'une phase de régénération de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Trois méthodes en régénération sont couramment employées dans les procédés d'adsorption industriels :

- une méthode basée une augmentation de température, dite en modulation de température TSA (Thermal Swing Adsorption)
- Une méthode en modulation de pression PSA (Pressure Swing Adsorption), qui régénère l'adsorbant par diminution de pression. Une combinaison est possible avec la méthode précédente →PTSA.
- Un abaissement de concentration à l'aide d'un fluide inerte à pression et température constante.

Le choix de la méthode de régénération dépend des contraintes technico-économiques d'un système donné. Le TSA est plutôt réservé aux charges fortement adsorbables à faibles teneurs, le PSA est lui uniquement applicable à la séparation de gaz. La dernière des méthodes par modulation de concentration est employée dans les méthodes de séparation par chromatographie d'élution et uniquement dans le cas de la disponibilité abondante d'un fluide peu ou très fortement adsorbable et facilement séparable des autres constituants du mélange. Seules les deux premières méthodes sont largement employées industriellement et seront détaillées ci-après.

1.4.2. PROCÉDE TSA

Dans le cas de ce procédé par régénération thermique, différentes technologies existent. En effet, l'apport de l'énergie de régénération peut se faire directement ou indirectement au cœur du système. Directement l'énergie est apportée par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur qui servira également à évacuer du lit les composés qui désorbent. Indirectement l'énergie est apportée par l'intermédiaire d'un échangeur disposé au sein du lit d'adsorbant (échangeur tubulaire ou à ailettes). Ce second système a l'avantage de diminuer les quantités de gaz utilisées et de permettre des temps de régénération plus courts ainsi qu'une installation compacte. Cependant, sa complexité de design et son coût font que la première technologie est très largement utilisée malgré ses inconvénients :

- Dilution du produit désorbé dans le gaz vecteur.
- Longs temps de régénération (plusieurs heures) de par la faible quantité d'énergie transférable du fluide au système.
- Si de la vapeur est employée comme fluide caloporteur, complexité de séparation des produits régénérés.
- Dégradation thermique de l'adsorbant rapide.

Les procédés d'adsorption TSA sont en général employés en lit fixe. Un cycle d'adsorption/désorption peut se décomposer en trois étapes :

- Adsorption (saturation de l'adsorbant). Les impuretés s'adsorbent en surface de l'adsorbant et un fluide propre est récupéré en sortie de l'adsorbant.

- Chauffage (désorption des composés adsorbés) : l'adsorbant est chauffé à l'aide d'un fluide faiblement adsorbable, généralement une fraction de gaz propre issue de la première étape, à contre-courant ou à l'aide de l'échangeur thermique présent dans le lit. Puis le fluide est évacué de l'adsorbent, chargé des composés désorbés, de façon plus ou moins concentrés selon les conditions opératoires (vitesse de chauffage, débit gazeux).
- Refroidissement : avant de redémarrer un cycle d'adsorption, il est nécessaire de refroidir le lit à la température du gaz d'alimentation. Celui-ci est opéré à l'aide d'un fluide froid dans le cas du chauffage direct.

Du fait de ce procédé cyclique, généralement long dans le cas du chauffage direct, deux adsorbenters en parallèle sont nécessaires pour pouvoir traiter un effluent gazeux en continu (figure I-8).

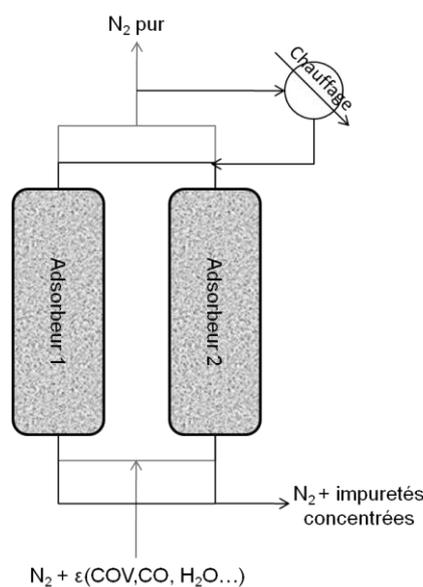


Figure I-8 Schéma d'un procédé TSA par chauffage direct : étape d'adsorption (→), étape de régénération en parallèle (→).

Ce procédé dont les principaux inconvénients sont les temps de régénération imposés et son coût énergétique de fonctionnement a une marge d'évolution importante. L'apport des technologies de chauffage volumétrique sans contact telles que les micro-ondes peut permettre une évolution importante.

1.4.3. PROCÉDÉ PSA

De la même façon que les procédés TSA, ceux en modulation de pression PSA sont cycliques et nécessitent un minimum de deux adsorbenters. L'une des colonnes se régénère pendant que l'autre continue à séparer le mélange gazeux. Pendant la phase d'adsorption, une pression importante est maintenue dans la colonne alors que pour celle de régénération une pression faible est imposée pour faciliter la désorption. Différentes procédures cycliques ont été mises au point et appliquées dans les procédés PSA. Le plus élémentaire d'entre eux est le cycle de Skarstrom [40]. Celui-ci est désormais industriellement peu utilisé, mais comprend les étapes de base d'un procédé PSA. Des combinaisons plus ou moins complexes de ces étapes sont utilisées pour s'adapter aux particularités de chaque système.

Le cycle de Skarstrom comprend quatre étapes élémentaires : une étape de pressurisation, d'adsorption à haute pression, une dépressurisation et une désorption à contre-courant. Lors de l'étape de pressurisation, le mélange à séparer est introduit en entrée de colonne en maintenant son extrémité fermée jusqu'à atteindre la pression de travail. L'extrémité est alors ouverte pour permettre la traversée de la colonne par un courant gazeux et l'étape d'adsorption : un courant gazeux constitué des composés les moins adsorbables est alors obtenu en sortie de colonne. Dès saturation de l'adsorbant, l'étape de dépressurisation permet un retour de l'adsorbant à basse pression pour permettre à l'étape de désorption. L'extrémité qui alimentait en gaz reste ouverte, la sortie de production de gaz est quant à elle fermée. Le gaz d'alimentation s'évacue donc par l'entrée de la colonne et fait chuter la pression. L'étape de désorption est alors poursuivie en faisant traverser à contre-courant une fraction de gaz séparé obtenue pendant l'étape d'adsorption (d'une autre colonne en parallèle) qui s'enrichit alors du composant adsorbé et régénère le lit d'adsorbant.

La multiplication du nombre d'adsorbants permet d'obtenir un procédé quasi continu (figure I-9). Aux étapes élémentaires du cycle de Skarstrom s'ajoutent industriellement des étapes d'équilibrage en pression entre adsorbants sous pression élevée et plus basse. Celles-ci permettent de diminuer la consommation d'énergie mécanique au moment du basculement entre les étapes de pressurisation et dépressurisation. Une étape de rinçage en fin d'adsorption avec un courant gazeux issu d'une phase de désorption permet la concentration de la phase adsorbée en composés lourds et l'extraction d'une partie des légers adsorbés. Le courant de désorption sera alors d'autant plus riche en composés lourds améliorant ainsi les rendements de séparation. De même, l'étape de désorption peut être effectuée sous vide, on parle alors de procédé VSA [41].

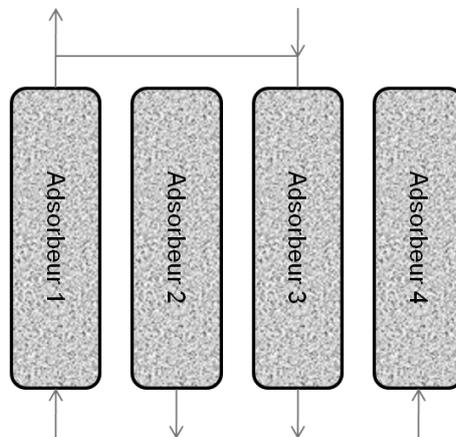


Figure I-9 Installation à 4 adsorbants dissociant le cycle de Skarstrom : adsorption haute pression (1), dépressurisation (2), désorption (3), repressurisation (4).

En comparaison du procédé TSA, le procédé PSA permet d'opérer des cycles de régénération beaucoup plus courts, mais est cependant limité à des composés faiblement adsorbables. En cela, ce procédé est souvent réduit à la séparation de mélange gazeux. De plus, sa complexité, et son coût d'investissement initial font parfois préférer le procédé TSA.

1.4.4. CONCLUSION

Les procédés d'adsorption industriels, généralement semi-continus ou continus, sont des procédés complexes à mettre en œuvre. Les procédés TSA ont l'avantage d'être polyvalents mais lents, et donc requièrent des grandes quantités d'adsorbant mais un coût initial d'investissement minimal. Au contraire, les procédés PSA, à cycles courts sont parfois inadaptés et nécessitent des installations qui résistent mécaniquement aux pressurisations et dépressurisations. En cela, des améliorations subséquentes sont possibles dans de tels procédés, d'un point de vue énergétique et temps de cycle. Les micro-ondes, comme détaillées par la suite, peuvent apporter des avancées notables sur ces aspects.

2. MICRO-ONDES : PRINCIPES FONDAMENTAUX

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à l'association des micro-ondes et des procédés d'adsorption. Il est donc nécessaire de comprendre la théorie des ondes électromagnétiques. Cette théorie a été initiée notamment avec les équations de Maxwell qui régissent leur propagation, et les modèles de Debye et Cole qui caractérisent leurs interactions avec la matière. (Kao [42] ; Pozar [43] ; Roussy et Pearce [44]) font partie des auteurs qui exposent en détail ces théories.

2.1. GÉNÉRALITÉS

Une onde électromagnétique est caractérisée par deux vecteurs alternatifs : le vecteur d'induction magnétique \vec{H} (A/m) définissant le champ magnétique et le vecteur champ électrique \vec{E} (V/m) définissant le champ électrique. Dans le cas d'une onde électromagnétique plane se propageant dans l'espace, les deux vecteurs sont en permanence perpendiculaires entre eux et transverses à la direction de propagation (figure I-10).

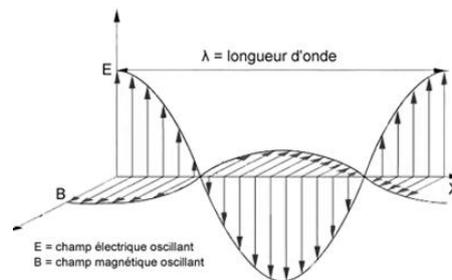


Figure I-10 Onde électromagnétique [45]

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques dans une bande de fréquence de 300 MHz à 30 GHz (figure I-5), comprises entre les ondes radio et la bande infrarouge. Les micro-ondes se situent dans le domaine de fréquence des rotations moléculaires.

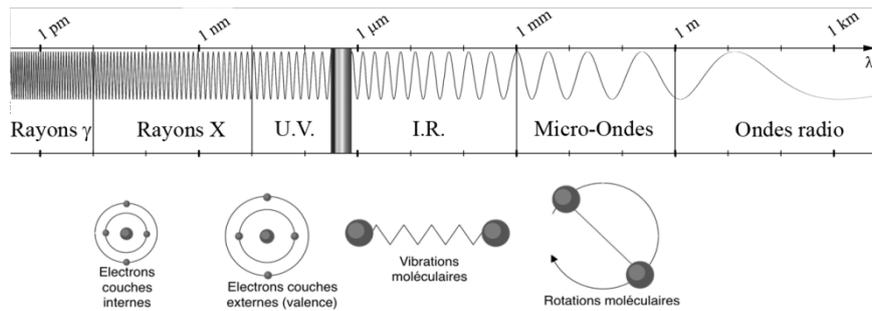


Figure I-11 Spectre électromagnétique [46]

Soit la fréquence de l'onde f_0 (1/s) ou sa longueur d'onde λ (λ_0 (m) dans l'air). Dans un milieu tel que l'air sa vitesse de propagation est celle de la lumière c dans l'air ($\approx 3 \cdot 10^8$ m/s).

$$f_0 = \frac{c}{\lambda_0} \quad [I-59]$$

L'énergie transportée par une onde électromagnétique c'est-à-dire celle du photon résultant est donnée par la relation fondamentale suivante :

$$E_{\text{photon}} = hf \quad [I-60]$$

h définit la constante de Planck $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s., f la fréquence de l'onde.

Industriellement et pour un usage domestique du chauffage micro-ondes, seules certaines bandes de fréquence peuvent être utilisées afin de ne pas perturber les radio-télécommunications. Ces fréquences d'utilisation diffèrent suivant les pays et sont appelées fréquences ISM (industrielle, scientifique et médicale). La fréquence de 2,45GHz est la plus couramment utilisée.

Tableau I-7 fréquences ISM courantes

Bande de fréquence (GHz)	Pays
0,434±0,001	Europe
0,915±0,013	USA
2,45±0,050	Europe+USA
5,80±0,075	Europe+USA

2.2. EQUATIONS DE MAXWELL ET PROPAGATION

La propagation d'une onde électromagnétique est régie par les équations de Maxwell qui dans un premier temps seront définies. Les équations de propagation en espace libre peuvent alors être exprimées à partir de leur définition dans le cas simplifié d'une onde sinusoïdale. L'utilisation des micro-ondes dans des applications de chauffage s'effectue généralement en espace confiné pour localiser le chauffage et limiter la perte d'énergie vers l'extérieur. Aussi il a alors été nécessaire de développer les équations de propagation appropriées dans un espace non libre mais délimité.

2.2.1. EQUATIONS DE MAXWELL

Avant donc d'aborder la propagation des ondes, il est nécessaire de connaître les équations de Maxwell qui lient les champs électrique \vec{E} (V/m) et magnétique \vec{H} (A/m) aux densités de charges électriques ρ (C/m³) et de courant \vec{J} (A/m²). Les champs électriques et magnétiques sont liés par l'intermédiaire des propriétés du milieu (ϵ, μ) aux inductions (ou déplacements) électrique \vec{D} (C/m) et magnétique \vec{B} (Wb/m² ou Tesla).

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad [I-61]$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad [I-62]$$

Les propriétés du vide sont :

$$\epsilon = \epsilon_0 = 8.85418782 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \quad \text{et} \quad \mu = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m} \quad [I-63]$$

Dans tout autre milieu, des pertes diélectriques peuvent exister, les propriétés du milieu sont alors exprimées sous forme complexe. Ces pertes sont la conséquence de différentes interactions onde-matière qui seront détaillées par la suite.

$$\epsilon = \epsilon - j\epsilon \quad \mu = \mu - j\mu \quad [I-64]$$

Les équations de Maxwell peuvent s'écrire sous la forme générale suivante :

- Loi de Maxwell-Faraday $\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$
- Loi de Maxwell-flux $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ [I-65]
- Loi de Maxwell-Gauss $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon}$
- Loi de Maxwell-Ampère $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu \vec{J} + \epsilon \mu \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

Les équations de Maxwell-flux, qui assure la conservation du flux magnétique, et Maxwell-Faraday qui traduit le phénomène d'induction sont indépendantes des densités de charges et courant électrique, contrairement aux équations de Maxwell-Gauss et Ampère.

2.2.2. PROPAGATION EN ESPACE LIBRE

On considère ici la propagation d'une onde dans un milieu homogène en l'absence de charges, les équations de Maxwell se simplifient donc en :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad \vec{\nabla} \times \vec{B} = \epsilon \mu \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad [I-66]$$

Dans le cas des micro-ondes à 2,45 GHz, il est possible de considérer une propagation sous forme sinusoïdale (harmonique : hypothèse d'une onde plane progressive monochromatique), les champs électriques et magnétiques peuvent s'exprimer temporellement en tout point de l'espace comme :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_0(x, y, z) e^{j\omega t} \quad [I-67]$$

$$\vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}_0(x, y, z)e^{j\omega t} \quad [I-68]$$

$\omega(\text{rad/s})$ représente la pulsation de l'onde. L'utilisation de ces expressions simplificatrices des champs permet de réécrire les équations de Maxwell.

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + j\omega\mu\vec{H} = 0 \quad \nabla\vec{H} = 0 \quad \nabla\vec{E} = 0 \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = j\omega\varepsilon\vec{E} \quad [I-69]$$

En régime temporel harmonique dans le vide, deux équations de propagation définissent indépendamment \vec{E} et \vec{H} , soit les équations de Helmholtz suivantes :

$$\vec{\nabla}^2\vec{E} - \varepsilon\mu\omega^2\vec{E} = 0 \quad \vec{\nabla}^2\vec{H} - \varepsilon\mu\omega^2\vec{H} = 0 \quad [I-70]$$

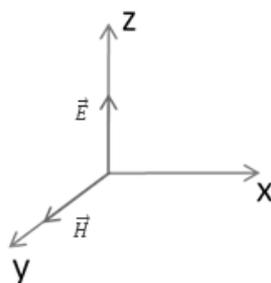
On définit la constante de propagation libre β dans le milieu.

$$\beta^2 = \varepsilon\mu\omega^2$$

Dans le cas du vide, il est possible d'exprimer simplement la longueur d'onde λ et la vitesse de propagation v de l'onde comme :

$$\lambda = \frac{v}{f} = \frac{1}{f\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}} \quad \text{et} \quad v = \frac{\omega}{\beta} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{2\pi}{\lambda} \quad [I-71]$$

Dans le cas de la propagation d'une onde plane progressive polarisée selon la direction z (direction du champ E), et se propageant dans la direction x . il est alors possible de simplifier l'écriture des composantes des vecteurs de champ.



On peut écrire :

$$E_y = E_x = H_z = H_x = 0 \quad [I-72]$$

et leurs dérivées respectives nulles selon y et z (les composantes des vecteurs variant uniquement dans la direction de propagation de l'onde) :

$$\frac{\partial(E_{xyz}, H_{xyz})}{\partial y} = \frac{\partial(E_{xyz}, H_{xyz})}{\partial z} = 0 \quad [I-73]$$

Selon les hypothèses faites précédemment sur l'onde, les équations différentielles définissant les champs se limitent à leur composante non nulle.

$$\frac{d^2E_z}{dx^2} - \beta^2E_z = 0 \quad \frac{d^2H_y}{dx^2} - \beta^2H_y = 0 \quad [I-74]$$

Ces équations mènent à une solution dans le domaine de fréquence qui prend la forme suivante pour le champ électrique.

$$E_z(x, \omega) = E_{z0}^+ e^{j\omega t} e^{-\beta x} + E_{z0}^- e^{j\omega t} e^{\beta x} \quad [I-75]$$

E_{z0}^\pm définit l'amplitude de l'onde qui se propage, dans la direction $+x$ ou $-x$. La solution complète dans le domaine temporel s'écrit alors comme :

$$E_z(x, t) = \text{Re}\{E_z(z, \omega)\} = E_{z0}^+ \cos(\omega t - \beta x) + E_{z0}^- \cos(\omega t + \beta x) \quad [I-76]$$

Les mêmes équations peuvent être écrites pour le champ magnétique H. Celles-ci peuvent être simplifiées par l'utilisation de l'impédance caractéristique du milieu η .

$$\eta = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \text{ on a alors : } H_{y0}^+ = \frac{E_{z0}^+}{\eta} \text{ et } H_{y0}^- = -\frac{E_{z0}^-}{\eta} \quad [I-77]$$

2.2.3. PROPAGATION GUIDÉE

2.2.3.1. PRINCIPE

Contrairement à la propagation en espace libre où aucune délimitation à la propagation de l'onde n'est fixée, la propagation guidée impose, par les structures métalliques d'un guide, son confinement. Cette méthode de propagation empêche la dissipation énergétique de l'onde dans l'ensemble du domaine. Cela permet ainsi d'amener en un lieu souhaité une densité d'énergie électromagnétique importante en limitant les pertes au cours de l'acheminement.

Il existe un grand nombre de structures, appelées lignes (bifilaires, coaxiales, à bandes, à fentes ou fibres optiques) ou guides d'ondes (diélectriques ou métalliques), qui permettent la propagation guidée de signaux électromagnétiques. Pour des fréquences micro-ondes comprises entre 1 et 90 GHz, la propagation des ondes se fait dans des guides d'ondes pour lesquels les dimensions transversales (section) sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Ces guides d'ondes sont des tuyaux métalliques, de section cylindrique ou rectangulaire remplie en général par de l'air ou tout diélectrique à très faible perte (PTFE). Les parois conductrices engendrent des réflexions multiples de l'onde qui imposent une certaine distribution des champs à l'intérieur du guide et des courants de conduction à la surface de ses parois. Les pertes diélectriques des guides d'ondes sont très faibles, car l'air, dont les propriétés isolantes sont remarquables, est utilisé comme diélectrique et que les parois conductrices causent de très faibles pertes par effet Joule.

2.2.3.2. MODES DE PROPAGATION

En propagation libre, les champs électriques et magnétiques sont transverses, c'est-à-dire perpendiculaires à la direction de propagation, c'est le mode TEM.

Dans un guide d'onde, du fait des réflexions multiples sur la structure métallique, la propagation s'effectue le plus souvent selon un mode TE ou TM :

- En mode TE (transverse électrique), le champ électrique est perpendiculaire à la direction de propagation. Le champ magnétique est lui dans le plan perpendiculaire au champ électrique. Soit x la direction de propagation alors : $E_x = 0$
- En mode TM (transverse magnétique), le champ magnétique est perpendiculaire à la direction de propagation. Le champ électrique se trouve alors dans le plan perpendiculaire au champ magnétique. $H_x = 0$

Si aucune de ces deux conditions précédentes n'est remplie, le mode de propagation est hybride et noté HEM. Les équations de propagation peuvent être résolues pour \vec{E} et \vec{H} à l'aide des conditions aux limites de la structure, à savoir une condition de conducteur électrique parfait ($\vec{E} = 0$). Les solutions obtenues caractérisent le mode de propagation et dépendent d'un couple de valeur m et n. La distribution de l'onde électromagnétique est décrite par des modes $TE_{m,n}$, $TM_{m,n}$, $HEM_{m,n}$. La propagation de l'onde selon ces différents modes dépend de la géométrie du guide sélectionné.

2.2.3.3. PROPAGATION DANS UN GUIDE RECTANGULAIRE

Dans un guide d'onde rectangulaire une multitude de modes peut se propager, mais seuls les modes de propagation TE et TM sont mathématiquement simples à résoudre, car ils imposent des solutions particulières. Soit un guide d'onde rectangulaire défini selon les dimensions a et b dans le système de coordonnées suivant (figure I-12).

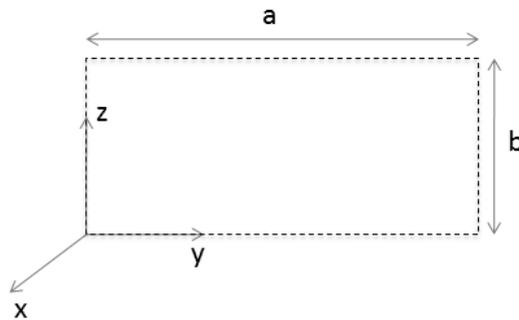


Figure I-12 Section d'un guide d'onde rectangulaire

Dans un guide d'onde rectangulaire les indices m et n indiquent respectivement le nombre de demi-sinusoïdes que forment les champs \vec{E} et \vec{H} , respectivement selon le grand (a) et petit côté (b) du guide.

2.2.3.3.1. CONDITIONS DE PROPAGATION

Dans un guide d'onde, la propagation de l'onde est une superposition d'une propagation longitudinale (selon x) et transversale (selon y et z). Il est ainsi possible de décomposer l'équation différentielle correspondant aux champs \vec{E} et \vec{H} sur chaque coordonnée de l'espace, avec une constante de propagation propre.

Dans le cas de \vec{E} , on a :

$$\frac{\partial^2 E_z(x)}{\partial x^2} - \beta_x^2 E_z(x) = 0 \quad \frac{\partial^2 E_z(y)}{\partial y^2} - \beta_y^2 E_z(y) = 0 \quad \frac{\partial^2 E_z(z)}{\partial z^2} - \beta_z^2 E_z(z) = 0 \quad [I-78]$$

$$\text{Avec } \beta^2 = \beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2$$

A la propagation transversale est associée une constante de propagation de coupure β_c , et à la propagation longitudinale une constante de propagation guidée β_g .

$$\beta^2 = \beta_c^2 + \beta_g^2 \Leftrightarrow \frac{1}{\lambda_0^2} = \frac{1}{\lambda_c^2} + \frac{1}{\lambda_g^2} \quad [I-79]$$

Lorsque $\beta_c = \beta$, il s'en suit que $\beta_g = 0$, et il n'y a pas de propagation. A chaque constante de propagation dépend une longueur d'onde et une fréquence. Soit une fréquence $(f_c)_{m,n}$ ou (longueur d'onde $(\lambda_c)_{m,n}$) de coupure des modes dont l'existence est possible dans la géométrie considérée. Soit une fréquence f_g ou (longueur d'onde (λ_g)) guidée et f_0 ou (λ_0) en espace libre.

Comme démontré précédemment, la propagation dans le guide ne peut avoir lieu que si $\beta^2 > \beta_c^2$, soit :

- si $f_0 > (f_c)_{m,n}$ la propagation est selon les modes $TE_{m,n}$ et $TM_{m,n}$.
- si $f_0 < (f_c)_{m,n}$ la propagation n'est pas possible selon les modes $TE_{m,n}$ et $TM_{m,n}$.

Dans le cas d'un guide d'onde rectangulaire, la fréquence de coupure peut être calculée à l'aide de la relation suivante :

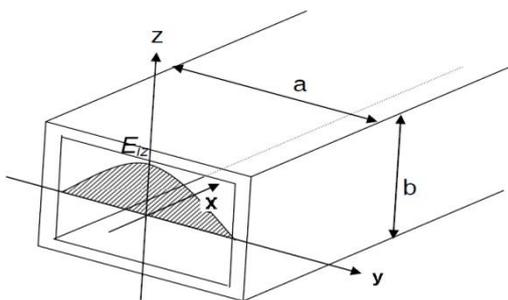
$$\lambda_c = \frac{c}{f_c} = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}} \quad [I-80]$$

avec c , la célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s), dans le cas du mode TE_{10} $\lambda_c = 2a$.

2.2.3.3.2. PROPAGATION EN MODE TE_{10}

Le mode TE_{10} , soit $m=1$ et $n=0$ est le mode de propagation le plus fondamental pouvant se propager dans un guide d'onde rectangulaire. Celui-ci est représenté (figure I-13). Les guides d'ondes commerciaux définis avec les dimensions $a=2b$ (tableau I-8) entraînent ce mode de propagation fondamental de l'onde.

Tableau I-8 caractéristiques de guides rectangulaires



Guides	a (cm)	f_c (GHz)	λ_g (cm) à 2,45 GHz
WR-284	7,21	2,077	23,2
WR-340	8,64	1,735	17,3
WR-430	10,9	1,372	14,7

Figure I-13 Section d'un guide d'onde où une onde en mode TE_{10} se propage

Les équations des champs qui décrivent un mode de propagation transverse électrique TE_{10} dans un guide d'onde rectangulaire en prenant pour coordonnées spatiales celles décrites dans la figure I-13 sont les suivantes [44] :

$$E_x = E_y = H_z = 0 \quad [I-81]$$

$$E_z(x, y) = \frac{-j\omega\mu a}{\pi} \Lambda \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) e^{-j\beta_g x} \quad [I-82]$$

$$H_x(x, y) = \frac{j\beta_g a}{\pi} \Lambda \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) e^{-j\beta_g x} \quad [I-83]$$

$$H_y(x, y) = \Lambda \cos\left(\frac{\pi y}{a}\right) e^{-j\beta_g x} \quad [I-84]$$

Λ est une constante définissant l'amplitude des champs \vec{H} et \vec{E} , ω est la pulsation de l'onde ($\omega=2\pi/f$) et μ la perméabilité du milieu. β_g est la constante de propagation dans le guide d'onde.

La propagation de l'onde électromagnétique, guidée ou non, est assujettie aux propriétés diélectriques du milieu de propagation. Celles-ci dépendent en générale de la composition chimique du milieu, qui entraîne ou non, des déperditions énergétiques sous forme de chaleur (=chauffage micro-ondes). L'amplitude de l'onde est généralement modifiée ainsi que sa longueur d'onde. L'ensemble de ces interactions à l'échelle moléculaire est détaillé dans le paragraphe suivant.

2.3. INTERACTIONS ONDE-MATIÈRE

Dans l'objectif d'utiliser les micro-ondes comme méthode de chauffage, il convient de s'intéresser aux phénomènes d'interactions entre les ondes et la matière qui engendrent la dissipation énergétique des micro-ondes sous forme de chaleur. Ces interactions sont appelées phénomènes de polarisation. Les théories traduisant les interactions entre un champ électromagnétique et un matériau diélectrique ont été reformulées durant la première moitié du 20^{ième} siècle par les frères Cole [47], [48] et par Debye [49].

2.3.1. PHÉNOMÈNES DE POLARISATION

Dans sa forme condensée, la matière est une superposition de couches d'atomes et molécules qui se sont organisés sous la forme de structures diverses (agrégats, mailles...). L'ensemble est maintenu par des forces de cohésion contrairement aux gaz où celles-ci sont extrêmement faibles. Un champ électrique \vec{E} alternatif impose aux ions des oscillations de translations, aux molécules polaires des oscillations rotationnelles auxquelles s'opposent ces forces de cohésion par des mécanismes de polarisation. Le milieu se polarise et créé un champ électrique \vec{E}_p , qui vient s'ajouter au champ appliqué pour produire le champ local $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_p + \vec{E}$.

Il existe trois mécanismes majeurs décrivant la polarisation électrique [42] dans le cas des matériaux à très faible conductivité (ou pouvant être négligée à la vue du très faible nombre de porteurs de charges présents), c'est-à-dire la définition d'un matériau diélectrique.

La polarisation électronique, fonction de la polarisabilité α_e , (parfois appelée polarisation optique) : le champ électrique cause la déformation ou la translation des nuages d'électrons des atomes ou molécules (figure I-14). On parle ici essentiellement du déplacement des nuages d'électrons externes avec conservation de la charge positive du noyau atomique.

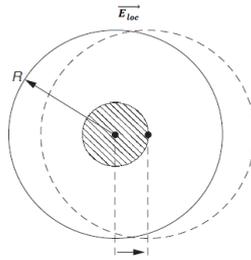


Figure I-14 Polarisation électronique due à un champ local \vec{E}_{loc} [42]

Les polarisations atomiques et ioniques α_i : le champ électrique cause le déplacement relatif des ions et atomes par rapport à ceux présents au sein de la même molécule.

La polarisation d'orientation α_o : cette polarisation a lieu seulement dans le cas des matériaux constitués de molécules ou particules avec un moment dipolaire permanent. Le champ électrique cause la réorientation des dipôles suivant la direction du champ électrique (figure I-15).

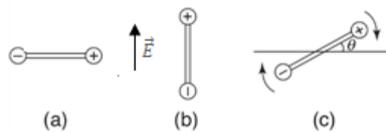


Figure I-15 Orientation d'un dipôle sous l'action d'un champ électrique : (a) état initial, (b) état polarisé, (c) relaxation vers l'état initial [42]

Les deux mécanismes de polarisation électronique et atomique sont majoritairement dus aux déplacements élastiques des nuages d'électrons et aux vibrations moléculaires. Ces interactions sont des phénomènes intramoléculaires et la force d'opposition à ces déplacements est relativement insensible à la température. Ces phénomènes de polarisation sont donc très peu influencés par la température.

Au contraire la polarisation d'orientation qui est un processus rotationnel, rencontre des résistances causées par l'agitation thermique, mais aussi une résistance inertielle des molécules environnantes causant des frictions mécaniques. Sous l'influence de la force externe causée par le champ électrique appliqué, le dipôle change d'état d'équilibre vers un nouvel état d'équilibre dynamique, puis à l'arrêt du champ retourne vers son état d'équilibre d'origine. On peut assimiler ce processus à un processus de relaxation. Cette polarisation implique des mouvements non élastiques des particules, et des interactions intermoléculaires ; elle est donc fortement dépendante de la température.

Dans le cas des matériaux à forte concentration en porteurs de charges, c'est-à-dire que leurs conductivités ne peuvent être négligées, une polarisation entraîne la migration des charges aux interfaces. Cette polarisation est appelée polarisation interfaciale α_d , dit effet Maxwell-Wagner.

La polarisabilité totale α (C^2m^2/J) d'un matériau est donc la résultante de quatre composantes.

$$\alpha = \alpha_o + \alpha_i + \alpha_e + \alpha_d \quad [I-85]$$

La polarisabilité induit avec le champ électrique local un moment dipolaire $\overrightarrow{\mu_p}$ (C. m) au niveau de chaque molécule.

$$\overrightarrow{\mu_p} = \alpha \overrightarrow{E}_{loc} \quad [I-86]$$

On en déduit un vecteur de polarisation \vec{P} qui est proportionnel au nombre de molécules par unité de volume N .

$$\vec{P} \propto N \overrightarrow{\mu_p} \quad [I-87]$$

Ces phénomènes de polarisation entraînent un échauffement de la matière par hystérésis diélectrique (ou relaxation diélectrique). Cette hystérésis provient du retard (τ) à la réponse du système au champ électrique, plus celui-ci est long, plus l'échauffement résultant sera important.

Tableau I-9 Temps de réponse des polarisations au champ électrique [44]

Types de polarisation	τ_n (s)
Electronique	10^{-15}
Atomique (ou ionique)	10^{-12}
Orientation	10^{-9} à 10^{-6}
Interfaciale (Effet Maxwell-Wagner)	10^{-4}

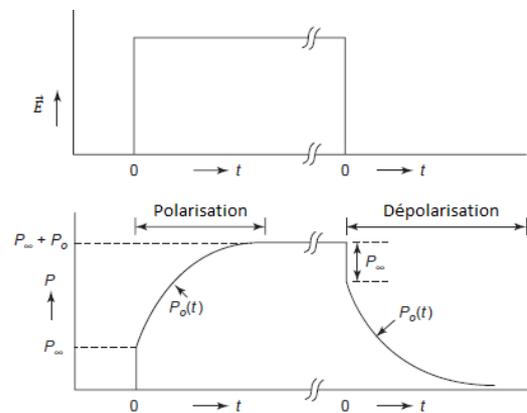


Figure I-16 Retard à la réponse de la polarisation sur le champ électrique [42]

Les équations de Maxwell introduisent la polarisation électrique dans l'équation de Maxwell-Gauss à l'aide des propriétés diélectriques du milieu.

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \Leftrightarrow \nabla \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \rho \Leftrightarrow \nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \chi \epsilon_0 \vec{E}) = \rho \Leftrightarrow \nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho \quad [I-88]$$

La susceptibilité diélectrique complexe $\chi = \epsilon_r - 1$ permet d'introduire la proportionnalité du vecteur de polarisation \vec{P} avec le champ \vec{E} .

2.3.2. PROPRIETES DIELECTRIQUES COMPLEXES D'UN MATERIAU

2.3.2.1. EFFET DE LA FREQUENCE DE L'ONDE ELECTROMAGNETIQUE

Les différents mécanismes de polarisation présentés précédemment peuvent être assimilés, sous l'action d'un champ électrique alternatif, à des phénomènes de résonances, relaxations ou relaxations de charge d'espace. La nature des phénomènes de polarisations dépend de la fréquence du champ appliqué.

- Les mécanismes de polarisation atomique et électronique génèrent une force de rappel (ou d'opposition) face aux déplacements des charges causés par le champ. Un phénomène de résonance peut apparaître aux hautes fréquences (10^{12} - 10^{15} Hz – tableau I-9).
- L'oscillation des dipôles causée par la présence d'un champ électrique traduisant le mécanisme de polarisation rotationnelle est observé dans la bande de fréquence micro-ondes (10^6 - 10^{10} Hz), qui traduit un phénomène de relaxation (modèle de Debye). C'est un effet particulièrement recherché dans le cas du chauffage micro-onde.
- Aux plus basses fréquences, des phénomènes de relaxations de charges comme l'effet Maxwell-Wagner sont observés dans le cas des milieux hétérogènes. De même, des phénomènes de conductivités ioniques peuvent intervenir.

Ces différents phénomènes se traduisent par une évolution des propriétés diélectriques du milieu, soit une variation de sa valeur de permittivité avec la fréquence. Le modèle développé par Debye permet de suivre cette évolution.

2.3.2.1.1. THEORIE DE DEBYE

Ce modèle définit l'évolution des propriétés diélectriques du milieu à partir de celle à basse et très haute fréquence, c'est-à-dire, soumis à un champ statique ou alternatif jusqu'à une fréquence infinie. Respectivement, les permittivités relatives sont les suivantes : ϵ_s et ϵ_∞ . Si l'on considère un champ électrique appliqué alternatif variant avec une pulsation ω , avec \vec{E}_0 son amplitude :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(j\omega t) \quad [I-89]$$

La résolution de l'équation différentielle de Pellat (1900) [50], définissant l'évolution des phénomènes de polarisation avec la fréquence permet d'accéder au déplacement électrique, soit à l'expression de la permittivité complexe relative du milieu $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$. La séparation des parties réelles et imaginaires donne :

$$\epsilon_r - \epsilon_\infty = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_n} \rightarrow \begin{cases} \epsilon_r' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_n^2} \\ \epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau_n}{1 + \omega^2\tau_n^2} \end{cases} \quad [I-90]$$

Ce modèle permet de représenter simplement la relaxation dipolaire de liquides idéaux. Celles des molécules d'eau (figure I-17) peuvent être aisément représentées par une unique relaxation via ce modèle. Celle-ci se traduit par une décroissance de la partie réelle et simultanément le passage de la partie imaginaire par un maximum pour la fréquence dite de relaxation, environ 20GHz dans le cas de l'eau. Ce modèle simplifié ne tient pas compte des phénomènes de conductivité et considère une unique relaxation. Dans le cas de l'eau plusieurs relaxations existent en réalité [51] selon l'organisation des molécules d'eau mais cette représentation est tout à fait satisfaisante.

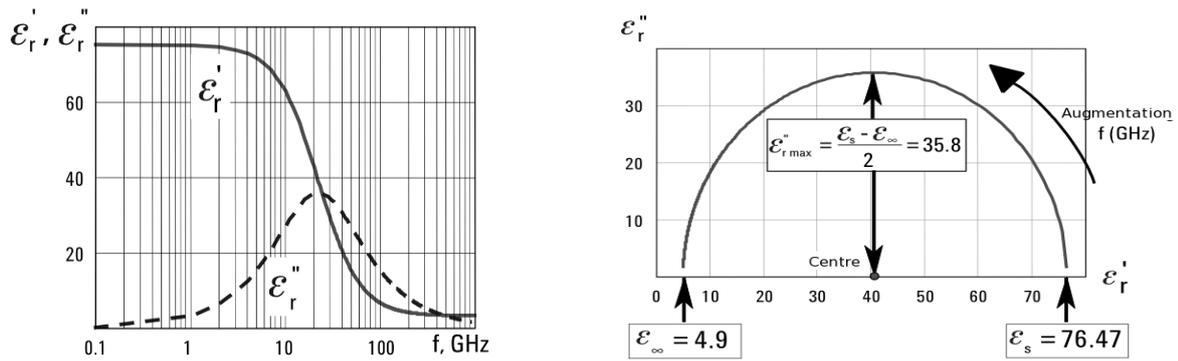


Figure I-17 Modélisation simplifiée de la relaxation des molécules d'eau à 30°C par l'équation de Debye et son diagramme d'Argand [52]

Les frères Cole [47] ont mis en évidence que la représentation graphique de ϵ_r'' en fonction de ϵ_r' , dit diagramme d'Argand, sur tout le domaine de fréquence est un demi-cercle de rayon $\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2}$, qui correspond également au maximum des pertes diélectriques obtenues pour la fréquence de relaxation f_r .

2.3.2.1.2. DISTRIBUTION DES TEMPS DE RELAXATION

L'équation de Debye décrite précédemment est basée sur un simple temps de relaxation et n'est pas suffisante pour décrire les phénomènes de relaxation dans la plupart des matériaux diélectriques. En général, tous les matériaux solides ont des relaxations multiples, car se sont des matériaux hétérogènes, qui peuvent contenir plusieurs variétés de dipôles, situés dans des environnements différents au sein du solide modifiant leurs facultés d'alignement sur le champ électrique. Aussi, il est nécessaire de prendre en considération une distribution des temps de relaxation pour interpréter correctement les données expérimentales (figure I-18).

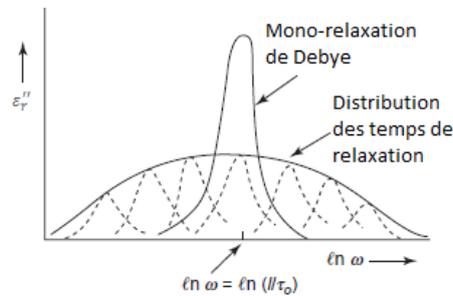


Figure I-18 Schématisation d'une distribution des temps de relaxation

Pour tenir compte de cette distribution, Cole et Cole ont proposé l'introduction empirique d'un paramètre x d'une valeur comprise entre 0 et 1 pour améliorer la représentation du diagramme d'Argand. La formulation de Debye devient alors :

$$\epsilon_r - \epsilon_\infty = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_n)^{1-x}} \quad [I-91]$$

Cette expression empirique tout comme d'autres formulations (Davdson-Cole, Havriliak-Cole) donne d'assez bons résultats pour une multitude de matériaux et plus particulièrement les polymères qui possèdent une large distribution de leur temps de relaxation. De façon plus rigoureuse que l'introduction d'un paramètre de correction dans l'expression de Debye, il est possible d'exprimer de façon discrète les différentes

relaxations. Soit un nombre n de dipôles différents dans un matériau isotrope, il est possible de considérer un temps de relaxation par dipôle et de réécrire en conséquence la formulation de Debye.

$$\begin{cases} \epsilon_r' = \epsilon_\infty + \sum_n \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \\ \epsilon_r'' = \sum_n \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)n \omega \tau_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \end{cases} \quad [I-92]$$

2.3.2.1.3. CONTRIBUTION DE LA CONDUCTIVITE

Dans le cas de la présence d'ions en solution, étant capable d'acquérir une mobilité sous l'effet d'un champ électrique, les pertes mesurées s'expriment comme étant la somme des pertes diélectriques et d'un terme de conductivité.

$$\epsilon_r'' = \epsilon_d'' + \epsilon_\sigma'' = \epsilon_d'' + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad [I-93]$$

La superposition de ces phénomènes est communément observée dans le cas de solutions ioniques aqueuses. Le cas d'une solution aqueuse de NaCl (figure I-19) en est un bon exemple.

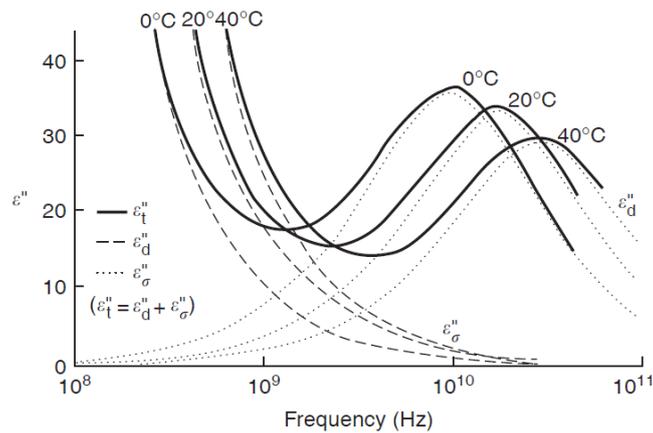


Figure I-19 Permittivités d'une solution aqueuse NaCl 0.5N à différentes températures [53].

L'effet de la conductivité sur les pertes diélectriques est prédominant aux faibles fréquences micro-ondes et résulte de l'expression de sa contribution : quand $\omega \rightarrow \infty$ on a $\epsilon_\sigma'' \rightarrow 0$. Quand un phénomène de polarisation rotationnelle existe, il prédomine sur la conductivité aux hautes fréquences.

2.3.2.2. EFFET DE LA TEMPERATURE

La température a des effets significatifs sur les propriétés diélectriques d'un matériau. En règle générale, ϵ'' augmente avec l'augmentation de la température aux faibles fréquences, due à l'augmentation de la conductivité. Elle décroît à la fréquence de relaxation des molécules qui composent le système. Celle-ci diminue en amplitude, cause d'une plus grande dispersion des molécules dans le milieu, et augmente en fréquence due faite de l'agitation thermique (figure I-19). Debye a fait la démonstration d'une relation entre le temps de relaxation (d'oscillation) de molécules d'eau sphériques, la viscosité \mathcal{V} et la température T du milieu, comme la résultante de leur agitation aléatoire cause du mouvement brownien.

$$\tau_n = V \frac{3V}{\sigma_B T} \quad [I-94]$$

Le temps d'oscillation des molécules diminue donc avec l'augmentation de la température. Le déphasage avec le champ électrique est donc plus faible, les pertes par relaxation diélectrique le sont donc également. V correspond au volume du milieu et σ_B est la constante de Boltzmann ($1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$). Pour les molécules d'eau non sphérique, nous avons toujours la relation : $\tau \propto \frac{V}{T}$, la viscosité du fluide décroît avec l'augmentation de la température. Le facteur de perte dû à la conductivité croît avec l'augmentation de température selon une loi d'Arrhenius, avec E_a^V (j/mol) pour énergie d'activation, conséquence de la diminution de la viscosité du milieu favorisant ainsi la mobilité des ions.

$$V = V_0 \exp\left(\frac{E_a^V}{RT}\right) \quad [I-95]$$

Cette augmentation des pertes diélectriques avec la température peut entraîner des processus d'emballage thermique au cours du chauffage sous micro-ondes [54].

2.3.3. CONVERSION ENERGETIQUE

L'interaction d'un matériau avec une onde électromagnétique le traversant, entraîne, à cause de l'existence des polarisations décrites ci-dessus, une certaine conversion énergétique des micro-ondes sous forme de chaleur. Les propriétés diélectriques conditionnent cette conversion énergétique.

La permittivité introduite précédemment est un nombre complexe, défini par ses composantes réelles et imaginaire. La partie réelle caractérise l'effet d'orientation du champ électrique sur le milieu. La partie imaginaire exprime la dissipation d'énergie sous forme de chaleur engendrée par le déphasage entre la polarisation résultante et le champ appliqué ou plus simplement le retard entre les oscillations des moments dipolaires du milieu et les oscillations du champ. Dans le cas d'un diélectrique parfait, les pertes sous forme de chaleur sont nulles.

Ce déphasage est traduit par l'angle de pertes diélectriques : $\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$ [I-96]

La puissance transmise par une onde électromagnétique est déterminée à l'aide du vecteur de Poynting (densité de flux moyen à travers une surface), dérivé des équations de Maxwell.

$$\vec{\Pi} = \vec{E} \times \vec{H} \quad [I-97]$$

La moyenne temporelle du vecteur de Poynting $\langle \vec{\Pi} \rangle$ (J) s'exprime comme :

$$\langle \vec{\Pi} \rangle = \frac{\text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*)}{2} \quad [I-98]$$

L'astérisque * indique le complexe conjugué. La puissance électromagnétique P_S (W) moyenne traversant une surface S est donnée par l'intégrale de la moyenne temporelle du vecteur de Poynting sur cette surface :

$$P_S = \oint_S \frac{\text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*)}{2} dS = \oint_S \frac{\text{Re}(E_{iz}H_{iy}^* - E_{iy}H_{iz}^*)}{2} dS \quad [I-99]$$

Dans le cas d'un matériau purement non magnétique, cette expression se réduit simplement à sa première partie. Il est alors possible d'écrire, en tout point local m , du diélectrique la puissance volumique d'énergie dissipée $P_{diss}(W/m^3)$:

$$P_{diss} = \pi f \varepsilon'' |E(m)|^2 \quad [I-100]$$

Dans un matériau à pertes diélectriques, le champ électrique ne peut être considéré comme homogène. La conversion de l'énergie en chaleur entraîne une atténuation de l'onde au fur et à mesure de sa pénétration dans le matériau. Une profondeur de pénétration peut être calculée pour chaque matériau. Elle représente la distance depuis la surface pour laquelle l'onde a cédé 63% de son énergie. Quelques données de matériaux usuels sont énoncées dans le tableau I-10 à 2,45 GHz. On remarquera que dans le cas de matériaux à fortes pertes diélectriques, la profondeur de pénétration est à l'échelle du centimètre.

$$\mathcal{D}_p = \frac{\lambda_0}{\pi} \left[2\varepsilon_r' \left\{ 1 + \left(\frac{\varepsilon_r' + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}}{\varepsilon_r'} \right)^2 \right\}^{1/2} \right]^{-1/2} \quad [I-101]$$

Tableau I-10 Profondeurs de pénétration de quelques matériaux à 2,45GHz [55]

Composés	T(°C)	\mathcal{D}_p (cm)
Air	25	Infinie
Eau	25	1,42
MeOH	25	0,64
Al ₂ O ₃	25	656
Zéolithe DAY	20	>100
Zéolithe NaX	20	15,71

2.4. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, les micro-ondes ont été introduites ainsi que leur mode d'action en chauffage. Celles-ci nécessitent d'être propagées dans une structure guidée afin d'être acheminées et distribuées dans le milieu à chauffer. Cette distribution et propagation dépendent des propriétés diélectriques du milieu, qui elles-mêmes sont liées à sa composition chimique et structurale, et de sa géométrie. Celle-ci résiste plus ou moins à l'alignement imposé par l'onde électromagnétique entraînant alors une déperdition énergétique en chaleur ; un échauffement du milieu. La connaissance de ces propriétés est donc essentielle au dimensionnement de toute application. L'application des micro-ondes à des milieux adsorbant fait appel à ces propriétés diélectriques mais qui sont bien peu souvent utilisée de façon rigoureuse. Quelques unes de ces applications typiques sont décrites dans le chapitre suivant.

3. ADSORBANTS, ADSORPTION ET MICRO-ONDES

Au cours des trente dernières années, les micro-ondes ont montré, via notamment leur utilisation dans les fours domestiques, des intérêts indéniables. Des bénéfices importants peuvent être tirés de leur utilisation dans les procédés industriels comparativement aux méthodes de chauffage conventionnel. Les procédés d'adsorption en phase gazeuse ne font pas exception tout comme la synthèse à proprement parler d'adsorbant

type zéolithes. Une revue sur l'utilisation primaire des micro-ondes dans de tels procédés est nécessaire. Elle permet de se rendre compte de leur intérêt dans l'intensification des procédés, et notamment vis-à-vis de l'efficacité énergétique. Par suite, le chauffage micro-ondes ne peut se réduire à un simple chauffage, mais comme une résultante d'interactions diverses entre une onde électromagnétique et les différents éléments composant la matière. La régénération d'adsorbants par cette méthode a fait l'objet de nombreuses études. D'autres propriétés originales semblent également agir sur la sélectivité d'adsorption de mélanges multiconstituants.

3.1. SYNTHÈSE DE ZEOLITES

Le premier brevet [56] s'intéressant à la synthèse de zéolithes sous micro-ondes date de 1988 par Mobil et concerne la synthèse de zéolithes NaA et ZSM-5. Le brevet affirme la possibilité de produire de très fins cristaux de zéolithe de façon très rapide. Le cas d'une douzaine d'autres zéolithes a été étudié par la suite. Dans tous les exemples de synthèses [57], l'emploi des micro-ondes réduit de manière considérable les temps de synthèses par rapport aux méthodes conventionnelles de synthèse hydrothermale : quelques minutes à l'aide des micro-ondes comparativement à quelques heures classiquement. Les comparaisons des deux technologies sont cependant parfois hasardeuses, notamment concernant la connaissance des températures sous micro-ondes parfois non mesurées ou localement mesurées même lors de l'emploi d'applicateurs multimodes induisant de fortes hétérogénéités de champ électrique et par suite thermique. Néanmoins, l'avantage des micro-ondes sur les temps de synthèse semble indéniable [58].

Classiquement, et comme vu dans la partie adsorption de cette bibliographie, le procédé de synthèse de zéolithes se décompose en plusieurs étapes. Tout d'abord, un gel est formé à partir d'une solution aqueuse d'hydroxydes et d'agents réactifs. Des domaines microcristallins se forment ensuite d'une taille inférieure au nanomètre. Ceux-ci sont précurseurs de la formation de mailles élémentaires d'une dizaine de nanomètres. Les cristaux ainsi formés vont croître par réaction avec les éléments contenus dans le gel et la surface jusqu'à atteindre la taille du micromètre.

L'irradiation micro-ondes semble pouvoir influencer différents étapes de la synthèse : à la fois augmenter la vitesse de formation du gel et ainsi, augmenter la vitesse de formation des domaines microcristallins, la nucléation des cristaux et leur croissance. Dans le cas de la formation du gel, les micro-ondes sont supposées perturber les mécanismes de solvatation possibles des espèces hydroxydes et favoriser les interactions avec les agents réactifs. La dissolution du gel de façon plus rapide est également évoquée sous micro-ondes.

Cependant, les tentatives d'explications sont parfois contradictoires. En effet, certains prônent que l'irradiation micro-ondes mène à une uniformité de température [59] dans le mélange réactionnel favorable à la synthèse. Au contraire, d'autres évoquent la formation de points chauds [60], [61] favorables à des vitesses de réaction plus grandes.

Indéniablement, la vitesse de chauffage du mélange réactionnel est nettement plus rapide sous micro-ondes et a une influence [58], [62] du fait notamment des fortes pertes diélectriques du milieu, aqueux et donc fortement polaire. Des études restent à mener pour améliorer la reproductibilité d'un tel procédé de synthèse

en travaillant notamment sur la répartition du champ électrique dans le milieu par le biais du dimensionnement des réacteurs micro-ondes [63].

3.2. REGENERATION D'ADSORBANTS

Les premières publications décrivant l'utilisation des micro-ondes dans les procédés d'adsorption remontent aux années 80 et sont des brevets. Mezey et Dinovo (1982) [64] décrivent un procédé utilisant les micro-ondes comme moyen de chauffage permettant la régénération d'adsorbants non carbonés, avec une efficacité, une rapidité et une sécurité meilleures que dans le cas d'un chauffage conventionnel. Le procédé s'intéresse plus particulièrement à l'extraction de CO₂ et d'H₂S du gaz naturel avec une zéolithe 4A. L'étape de désorption, soit la régénération de l'adsorbant, s'effectue sous énergie micro-ondes à 2,45GHz et 300 W.

Un second brevet Burkholder et Fanslow (1983) [65] décrit de même l'utilisation des micro-ondes pour la désorption d'adsorbants saturés. Ils décrivent la régénération d'une silicalite utilisée pour extraire l'éthanol de la bière. L'utilisation de fenêtres en Téflon, transparentes aux micro-ondes, est également mentionnée en vue de l'introduction de micro-ondes dans des réacteurs de grande taille. Burkholder et al. (1986) [66] appliquent cette méthode à la désorption de molécules d'éthanol adsorbées sur un gel de silice : la désorption complète de l'adsorbat est démontrée pour une puissance micro-onde donnée.

La déshydratation de zéolithe 13X a été très largement étudiée [67–69]. Il a été démontré que les micro-ondes interagissent avec les molécules d'eau adsorbées permettant la désorption de celles-ci selon une vitesse répondant à une cinétique de premier ordre et proportionnelle au carré de l'intensité du champ appliqué. Ben Chanaa et al. (1987) [70] en viennent aux mêmes observations sur le même système et constatent que pour chaque puissance incidente donnée correspond une température et pression d'équilibre (si l'on travaille en système fermé).

Plus récemment [71], [72], l'intérêt en termes d'économie d'énergie de la déshydratation d'adsorbant sous micro-ondes a été démontré par rapport aux procédés conventionnels de régénération des adsorbants. La régénération d'adsorbants sous micro-ondes permet de minimiser les pertes de chaleur par échauffement du réacteur même, et de diminuer considérablement les consommations de gaz vecteur comparées aux procédés classiques. Il faut bien entendu relativiser cette économie par le rendement du magnétron utilisé pour produire l'onde et à l'énergie réellement efficace dans la cavité électromagnétique. En effet, seule la puissance absorbée par le système contrôle la désorption et celle-ci varie au cours du procédé [73] avec la permittivité (la polarité) du système. Hashisho et al [74] ont montré que dans le cas de fibres de charbon actif utilisées comme adsorbant la polarité de l'adsorbat n'a pas d'influence significative sur la régénération sous micro-ondes. Celle-ci est efficace, aussi bien pour les composés apolaires que polaire, car la désorption est contrôlée par les pertes diélectriques du charbon actif lui-même.

Actuellement, la régénération d'adsorbant sous micro-ondes est largement étudiée à l'échelle du laboratoire particulièrement dans le cas des COV [73], [75–80]. Des études s'intéressent également à l'extrapolation de tels procédés à une échelle industrielle [81], [82]. Le cas d'un procédé cyclique sous micro-ondes (MSA : microwave swing adsorption) par analogie aux procédés conventionnels PSA et TSA semble

prometteur [74, 83–85]. En effet, contrairement aux procédés thermiques TSA, la régénération sous micro-ondes nécessite des temps de cycle de chauffage beaucoup plus courts. Cela a un effet à la fois sur la durée du procédé, mais également sur la dégradation de l'adsorbant, qui est ainsi plus limitée sous micro-ondes [80]. Dans le cas de l'emploi de charbon actif, une augmentation des surfaces spécifiques a été démontrée au fil des cycles améliorant leur capacité d'adsorption [86], [87]. Ces faits restent à relativiser au vu de l'absence d'essais de régénération cyclique sous micro-ondes sur de longues périodes. Une augmentation de la surface spécifique d'un charbon actif ne peut en effet qu'être due à une augmentation de sa porosité par déstructuration interne. Celle-ci, bien que favorable pour les charbons actifs à court terme, l'est moins dans le cas des zéolithes [88] où elle mène à une réduction de la capacité d'adsorption. La déstructuration des zéolithes ne s'effectue heureusement que pour des températures supérieures à 500°C, donc largement supérieures à celles nécessaires dans le cadre de régénérations.

L'ensemble de ces différents travaux a mis au jour l'intérêt non négligeable de l'utilisation des micro-ondes dans les procédés de régénération. C'est une méthode de chauffage efficace, rapide et potentiellement économique.

3.3. CONTROLE DES SELECTIVITES D'ADSORPTION

D'autres travaux se sont intéressés à un autre aspect plus particulier des micro-ondes : le contrôle des sélectivités d'adsorption.

3.3.1. OBSERVATIONS EXPERIMENTALES

L'utilisation des micro-ondes comme moyen de contrôle des sélectivités d'adsorption dans le cas d'adsorbats contrastés en polarité a fait l'objet d'études. Kobayashi et al. [89], [90] ont étudié l'adsorption d'un mélange CFC-113 et eau sur une zéolithe NaY. Ils affirment que la sélectivité d'adsorption du CFC-113, apolaire donc transparent aux micro-ondes, est favorisée par rapport à l'adsorption des molécules d'eau, polaires, donc de grande permittivité. L'augmentation de la capacité d'adsorption du CFC est due à une plus grande désorption des molécules d'eau qui laissent des sites d'adsorption vacants pour le CFC. Il est à préciser qu'ils stipulent de travailler en isotherme grâce à un refroidissement permanent (via un fluide transparent aux micro-ondes). L'objectif est pour eux de limiter l'effet thermique des micro-ondes sur la température du lit pour ne garder que celui visant à déstabiliser les sélectivités d'adsorption.

Turner et al. [91] se sont intéressés à l'adsorption sous micro-ondes d'un mélange de cyclohexane (c) et méthanol (m) sur une silicalite et une zéolithe DAY, soit un mélange contrasté de composés polaires et apolaires adsorbés sur des adsorbants de propriétés diélectriques différentes. Des équilibres d'adsorption de ce couple ont été réalisés en lit fixe, pour différentes puissances incidentes à 2,45GHz. Ils déclarent obtenir une différence de « sélectivité » entre un chauffage conventionnel (non réalisé, mais prédit par la thermodynamique) et micro-ondes.

Dans le cas d'un équilibre qui serait obtenu par chauffage conventionnel, la sélectivité d'adsorption entre différents composés est fonction de leurs chaleurs d'adsorption sur l'adsorbant considéré. Le composé

ayant la plus faible chaleur d'adsorption (en valeur absolue) s'adsorbe de façon plus favorable avec l'augmentation de la température, bien que la quantité totale adsorbée diminue. Or, sous irradiation micro-onde, le phénomène inverse est observé. Le méthanol désorbe de façon plus importante avec la puissance micro-onde appliquée (soit avec l'augmentation de la température du lit d'adsorbant). Le méthanol est un solvant polaire qui a la capacité d'absorber favorablement l'énergie micro-ondes et de la dissiper sous forme de chaleur par relaxation diélectrique, contrairement au cyclohexane, un solvant apolaire.

Dans le but de confronter ces observations à la thermodynamique, Turner et al. [91] ont défini deux expressions de sélectivité. L'une relève de la thermodynamique d'adsorption β , l'autre des observations obtenues sous irradiation micro-ondes α (tableau I-12)

Tableau I-11 Permittivités et enthalpies d'adsorption des couples étudiés par Turner et al. [91]

Composés	ϵ'_r (2,45 GHz)	ϵ''_r (2,45 GHz)		
Silicalite	1,6	<0,05		
DAY ₁₀₀	1,7	<0,05	$\Delta H/\text{Silicalite}$ (kJ/mol)	$\Delta H/\text{DAY}$ (kJ/mol)
Méthanol (m)	33,6	Non mesuré	43	45
Cyclohexane (c)	2,02	Non mesuré	63	50

Tableau I-12 Expressions de sélectivités utilisées par Turner et al. [91], pour la construction de la figure 20

Composition adsorbée	Thermiquement	Sous micro-ondes
Chargement initiale	$\mathcal{R}_0 \propto \exp\left(\frac{\Delta H^m - \Delta H^c}{RT_0}\right)$	$r_0 = \frac{q_{t=0;T_0}^c}{q_{t=0;T_0}^m}$
A chaque instant	$\mathcal{R} \propto \exp\left(\frac{\Delta H^m - \Delta H^c}{RT}\right)$	$r = \frac{q_t^c}{q_t^m}$
Sélectivités	$\beta = \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{R}_0}$	$\alpha = \frac{r}{r_0}$

Le tracé des sélectivités (figure I-20) conduit aux observations précédentes : l'irradiation micro-ondes augmente la sélectivité d'adsorption du cyclohexane par rapport au méthanol. Chaque point du tracé correspond à l'équilibre obtenu pour chaque température ou puissance incidente. La température du lit de zéolithe augmente avec la puissance incidente, mais l'effet observé est contraire à la prédiction thermodynamique d'un chauffage à température équivalente qui favoriserait la désorption du cyclohexane. Il est à noter que l'hypothèse d'une température homogène dans le lit fixe sous irradiation est prise, soit une répartition du champ électrique également homogène. Cette supposition reste discutable.

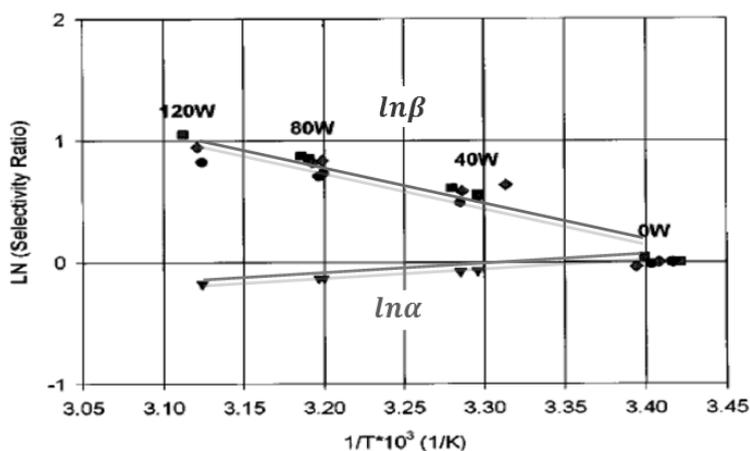


Figure I-20 Influence du chauffage thermique et micro-ondes sur une co-adsorption [91]

L'expérimentation précédente a été réalisée avec deux adsorbants différents, à très faibles pertes diélectriques, une zéolithe Faujasite fortement désaluminée (DAY Si/Al=100) et une silicalite. L'incertitude de mesure sur les permittivités de ces deux adsorbants ne permet pas de mettre en relief leurs différences d'interactions avec les micro-ondes. Celles-ci peuvent également entraîner une distribution de températures différentes dans le lit, donc des différences de sélectivité envers les adsorbats. Selon Turner, les pertes diélectriques des solides (DAY et silicalite) reposent essentiellement sur la présence de groupements silanol (-OH) à leur surface. Comme montré par Guermeur et al. [92], ces groupements peuvent entraîner des pertes diélectriques significatives s'ils sont exposés aux micro-ondes de par leur polarisabilité. Cette énergie ainsi dissipée serait ensuite très rapidement transmise à la surface, puis évacuée à l'aide du gaz vecteur.

ReuB et al.[93], Lopez et al. [94] ont obtenu des résultats expérimentaux similaires en utilisant la sélectivité d'interaction du chauffage micro-onde pour des désorptions multiconstituant. Dans le cas du couple éthanol/toluène, le toluène (apolaire) désorbe en faible quantité et reste majoritairement adsorbé. L'éthanol lui, désorbe complètement. Pour le binaire éthanol/acétone l'irradiation micro-onde n'induit pas de désorption préférentielle, les deux composés étant de polarités équivalentes. Le mélange eau/éthanol introduit au contraire une désorption préférentielle de l'eau, l'eau ayant à 2,45GHz une capacité d'absorption des micro-ondes très importante comparée à l'éthanol. L'intérêt de l'utilisation des adsorbants transparents aux micro-ondes est également mis en exergue. Ceux-ci semblent permettre d'obtenir des différences d'interactions plus prononcées entre les micro-ondes et un couple d'adsorbats contrastés en polarité, en limitant l'augmentation de la température du lit. Cette augmentation de la température du lit provoque une désorption des composés apolaire bien qu'ils n'interagissent pas avec les micro-ondes.

Kim et al. [95] ont étudié la désorption d'un mélange éthylène/eau adsorbé sur mordénites. Aucune préférence de désorption sous irradiation micro-ondes entre les deux composés de polarités différentes n'a pu être mise en évidence. Ils notent, cependant, l'intérêt d'associer l'adsorption d'un composé apolaire à un composé polaire, dans le but de faciliter par la suite, sa désorption sous micro-ondes. En effet, la désorption de l'éthylène sous micro-ondes est nettement plus rapide s'il y a présence de molécules d'eau adsorbées. La

présence d'eau augmente les pertes diélectriques globales du système. Le chauffage micro-onde entraîne alors une élévation plus rapide de la température du lit d'adsorbant.

Récemment, Vallee et Conner [96] ont étudié la possibilité d'obtenir des sélectivités d'adsorption entre des composés de polarités équivalentes, mais dont les permittivités évoluent de façon différente avec la fréquence micro-onde. En effet, les niveaux de relaxation maximum des deux composés ne se situent pas aux mêmes fréquences. L'adsorption d'un mélange binaire acétone/isopropanol a été testée sous 2,45 et 5,8 GHz, fréquences ISM auxquelles les pertes diélectriques ϵ'' des deux solvants sont inverses (tableau I-13).

Tableau I-13 Permittivités de l'acétone et de l'isopropanol à 22°C suivant la fréquence du champ électrique [96]

Permittivités Adsorbats	2,45 GHz		5,8 GHz	
	ϵ'_r	ϵ''_r	ϵ'_r	ϵ''_r
Acétone	21,9	1,0	21,6	3,1
Isopropanol	18,3	3,2	18,3	1,8

Les équilibres d'adsorption obtenus aux différentes fréquences n'ont pas montré de variations significatives au niveau des sélectivités. Cela pourrait être expliqué par les faibles différences de permittivités des deux composés. En effet, le rapport des pertes diélectriques entre les deux composés, à chaque fréquence, ne dépasse jamais une valeur de 3,15 :1. Or dans le cas des expérimentations précédentes [91], le rapport des pertes diélectriques (méthanol et cyclohexane) était de 275 :1. L'isopropanol et l'acétone sont des solvants miscibles. On peut imaginer qu'ils soient en phase « homogène » à l'état adsorbé, cela pourrait alors engendrer une permittivité intermédiaire moyenne qui se substituerait aux permittivités différenciées de chaque espèce. De plus les valeurs de permittivités prises en considération, sont celles des solvants seuls, à l'état liquide, or nous sommes en présence d'espèces adsorbées dont les permittivités sont certainement amoindries, et avec des évolutions en fréquence différentes. Néanmoins, l'irradiation à 5,8 GHz semble rendre la désorption des deux composés plus efficace. Cette observation a déjà été faite auparavant [97]. Une fréquence plus élevée entraîne un nombre d'hystérésis diélectriques (polarisation/dépolarisation) plus important entre les molécules polaires et le champ E. Celles-ci dissipent donc plus d'énergie, ce qui favorise leur désorption, mécanisme déductible de l'expression mathématique de la puissance micro-onde absorbée (tableau I-14). On diminue d'autant, également, la profondeur de pénétration de l'onde.

Tableau I-14 Pertes diélectriques et fréquences micro-onde : relation à la puissance absorbée

$\epsilon_r'' * f(\text{GHz})$	$\epsilon_r'' * 2,45 \text{ GHz}$	$\epsilon_r'' * 5,8 \text{ GHz}$
Acétone	2,45	19,0
Isopropanol	7,84	10,4

3.3.2. THEORIES DEVELOPPEES

Suite aux résultats expérimentaux obtenus sous micro-ondes, mettant en relief des différences de sélectivités d'adsorption comparées aux prédictions thermodynamiques [90], des études en simulation ont été entreprises. Auerbach et al. [98], [99] ont réalisé des simulations en dynamique moléculaire sur différents

systèmes adsorbats (méthanol, benzène) – adsorbants (NaY, DAY, silicalite) sous irradiation micro-onde. Ils se sont particulièrement intéressés à la distribution énergétique au sein des zéolithes engendrées par les micro-ondes, pour différents chargements en adsorbats, avec l’objectif de les comparer à ceux d’un système isotherme. Leur modèle semble démontrer une distribution hétérogène en température au sein de la zéolithe. Les cations Na^+ , à cause de leur mobilité, semblent s’échauffer sous l’action d’un champ micro-onde. Ils atteignent une température supérieure à la structure de zéolithe. Pour un chargement équimolaire moyen (une à deux molécules par cage), en benzène et méthanol au sein de la zéolithe, la distribution de température observée est la suivante : $T_{\text{méthanol}} \gg T_{\text{benzène}} > T_{\text{zéolithe}}$, pour un chargement deux fois supérieur une autre distribution est mise à jour : $T_{\text{méthanol}} \approx T_{\text{benzène}} > T_{\text{zéolithe}}$. Dans le cas d’un faible chargement en adsorbat, l’irradiation micro-onde entraîne l’échauffement préférentiel du composé polaire (méthanol) par relaxation diélectrique. Pour un chargement plus important, la relaxation du méthanol a toujours lieu, mais les interactions méthanol-benzène étant plus considérables, un transfert énergétique entre les molécules de méthanol et de benzène est possible.

Ces mécanismes de transferts énergétiques ont été étudiés plus en détail par la suite par Combariza et al. [100]. Plus récemment, un modèle simulant les quantités de méthanol et benzène adsorbées sur une silicalite sous irradiation micro-onde [101] a été développé. L’adsorption du méthanol seul, en chauffage conventionnel ou sous micro-ondes, mène aux mêmes quantités adsorbées contrairement au cas du benzène. Sa transparence aux micro-ondes n’entraînerait pas une diminution des quantités adsorbées avec la puissance employée (la température du système est maintenue conjointement à 100K) contrairement à un chauffage classique. L’irradiation micro-onde au cours de la co-adsorption méthanol/benzène permettrait ainsi d’atteindre des sélectivités plus importantes en faveur du benzène comparativement au chauffage classique, grâce à une désorption plus conséquente des molécules de méthanol.

L’existence d’une distribution hétérogène en température microscopique au niveau de l’adsorbant, qui refléterait la sélectivité induite par l’irradiation micro-onde, a été expérimentalement explorée [96]. Les auteurs se sont intéressés à l’adsorption de différents solvants (dichlorométhane, 2-propanol, méthanol et pentane) sur un gel de silice et une silicalite. Les isobares d’adsorption ont été expérimentalement obtenues pour chaque couple adsorbat/adsorbant. Celles-ci ont été comparées aux quantités adsorbées sous irradiation micro-onde, un équilibre d’adsorption étant obtenu pour chaque puissance micro-onde appliquée. Le réacteur dans lequel s’effectue l’irradiation est continuellement refroidi. Du fait de sa faible dimension, le réacteur est considéré comme isotherme. L’hypothèse que l’énergie micro-onde transmise à une partie du système est instantanément évacuée vers l’extérieur de celui-ci, sans être transmise par un intermédiaire du système est soutenue. L’objectif de cette étude étant d’isoler le phénomène micro-onde affectant les quantités adsorbées de tout autre phénomène propre à un chauffage conventionnel. Le volume adsorbé est corrélé avec les isobares d’adsorption conventionnellement obtenues. Une température équivalente à celle normalement nécessaire en chauffage conventionnel pour obtenir les mêmes quantités adsorbées est ainsi déduite T_{eq} , et comparée à la température T_{mo} du système sous micro-ondes. On a $T_{\text{mo}} < T_{\text{eq}}$. L’expérience montre que cette température équivalente croît avec la permittivité de l’adsorbat, ainsi qu’avec la puissance micro-onde

appliquée. Ils théorisent cette augmentation de température comme la conséquence de l'élévation énergétique du système adsorbat/adsorbant vers un niveau supérieur, sous irradiation micro-onde. Ce nouvel état d'équilibre peut être mathématiquement vu comme équivalent à un changement de l'enthalpie d'adsorption.

3.4. CONCLUSIONS

Une grande part des différents travaux détaillés précédemment ont fait l'objet de plusieurs revues [84], [102]. Des points importants sur l'utilisation des micro-ondes dans les procédés d'adsorption et dans les procédés en général peuvent être faits. En ce qui concerne leur utilisation dans le cadre de la régénération d'adsorbants :

- L'utilisation des micro-ondes pour la régénération des adsorbants semble être une méthode plus efficace que le procédé classique TSA du point de vue des rendements thermiques ainsi que des vitesses de désorption. L'énergie transmise par les micro-ondes est répartie plus rapidement sur l'ensemble du volume de l'adsorbant.
- La désorption de solvants polaires est possible avec un adsorbant transparent ou non aux micro-ondes. Cependant l'utilisation d'un adsorbant transparent (silicalite, zéolithe DAY...) évite la chauffe (pertes thermiques) de celui-ci sans entraver la capacité de désorption du composé.
- La désorption de composés apolaires est aussi possible, mais l'utilisation d'un adsorbant non transparent (gel de silice, résine...) favorisera la désorption, qui sera essentiellement due à un effet thermique par augmentation de la température du lit d'adsorbant.
- La désorption de mélange de composés de polarités différentes évolue selon des mécanismes dépendant des propriétés diélectriques de l'adsorbant et des adsorbats. Si l'adsorbant est transparent aux micro-ondes, le composé de grande polarité désorbera préférentiellement contrairement à l'autre qui restera majoritairement adsorbé (sélectivité des micro-ondes). Dans le cas contraire, si l'adsorbant a des pertes diélectriques importantes, une augmentation de température de l'adsorbant sera observée, entraînant une désorption thermique des composés adsorbés, quasi indifféremment selon leur polarité respective.

La revue bibliographique précédente permet d'émettre de telles conclusions sur les possibilités qu'offrent les micro-ondes dans les procédés d'adsorption. Le caractère volumique du chauffage micro-onde permettant d'obtenir des vitesses rapides de chauffe et des gains en efficacité énergétique n'est plus à démontrer dans le cadre de la régénération d'adsorbants.

Le second point concerne les interactions préférentielles des micro-ondes avec des adsorbats polaires. Les micro-ondes seraient applicables à l'obtention d'équilibres d'adsorptions spécifiques non thermodynamiques mais ce point reste à démontrer. Peu d'études ont encore réellement traité en profondeur ce point. Seuls Turner et al. 2000, l'ont mis véritablement en relief. Leurs conclusions conduiraient à croire à un véritable effet des micro-ondes sur les sélectivités, mais ces conclusions restent basées sur l'hypothèse d'une distribution en

température homogène en lit fixe sous micro-ondes. C'est en effet, cette température qui est utilisée par la suite en comparaison aux prédictions thermodynamiques.

De même, les modélisations en dynamique moléculaire montrent une certaine modification des distributions de températures et équilibres d'adsorptions au niveau microscopique, soit au niveau d'une maille élémentaire de zéolithe. Mais est-il réellement possible d'extrapoler ces résultats au niveau macroscopique d'un lit d'adsorbant, où des paramètres supplémentaires de transferts de matière et d'énergie doivent être pris en considération ?

4. CONCLUSIONS BIBLIOGRAPHIQUES

Les procédés de séparation de gaz en phase gazeuse par adsorption sont donc des procédés très largement utilisés actuellement et peuvent répondre aux enjeux actuels de limitation des rejets dans l'atmosphère grâce à une technologie de purification poussée.

L'irradiation micro-ondes est une technologie avancée de chauffage qui agit au cœur de la matière et permet un chauffage volumique.

Ces deux technologies pour être employées nécessitent la connaissance des propriétés des matériaux employés que se soit en termes de capacité d'adsorption et d'interactions onde-matière. Ces propriétés naissant à l'échelle microscopique des matériaux amènent le comportement à l'échelle macroscopique d'un lit d'adsorbant. Leurs déterminations sont donc essentielles au bon dimensionnement d'un procédé couplant ces deux technologies.

Au cours de cette étude, la mesure précise des propriétés diélectriques des matériaux a donc été entreprise. Nous chercherons également à éclaircir les interrogations actuelles, non traitées dans la bibliographie et traitant de l'effet réel des micro-ondes sur les sélectivités d'adsorptions. Enfin, le dimensionnement soigné d'un procédé d'adsorption requiert de pouvoir le modéliser phénoménologiquement et il est nécessaire de valider expérimentalement ce comportement.

NOMENCLATURE

Lettres latines

Bi_h	Nombre adimensionnel de Biot thermique	
B	Induction magnétique	T (Tesla)
c	Célérité de la lumière	299792458 m/s
C	Concentration molaire	mol / m ³
C_p	Capacité calorifique molaire	J / (mol * K)
d_p	Diamètre de pore	m
\mathcal{D}_p	Profondeur de pénétration d'une onde	m
\mathcal{D}	Déplacement électrique	C / m
D	Coefficient de diffusion	m ² / s
D_p	Coefficient de diffusion macroporeuse	m ² / s
D_c	Coefficient de diffusion microporeuse	m ² / s
D_m	Coefficient de diffusion moléculaire	m ² / s
D_k	Coefficient de diffusion de Knudsen	m ² / s
D_S	Coefficient de diffusion de surface	m ² / s
D_μ	Coefficient de diffusion de Poiseuille	m ² / s
D_z	Coefficient de dispersion axiale	m ² / s
$D_{x,y}$	Coefficient de dispersion radiale	m ² / s
E_a	Energie d'activation	J / mol
E_0	Energie caractéristique d'adsorption standard	J / mol
E	Champ électrique	V / m
FAU	Zéolithe faujasite	
f	Fréquence de l'onde	1 / s (Hz)
h	Coefficient de convection thermique	W / (m ² * K)
h	Constante de Planck	6,626 10 ⁻³⁴ J s
H	Champ magnétique	A / m
\vec{j}	Densité de courant	A / m ³
j	Unité imaginaire	
J	Flux molaire diffusif	mol / (m ² * s)
k_f	Coefficient de diffusion dans le film	m / s
k	Coefficient globale de transfert de matière LDF	1 / s
K_L	Constante d'équilibre de Langmuir	Pa ⁻¹
K_H	Constante d'équilibre de Henry	Pa ⁻¹
K_t	Constante d'équilibre de Toth	Pa ^t
L	Longueur de colonne	m
LDFS	Linear Driving Force Solide	
LDFG	Linear Driving Force Gaz	
LTA	Zéolithe Linde Type A	
M	Masse molaire	kg / mol
n	Nombre de mole adsorbé par masse d'adsorbant	mol / kg _{adsorbant}
N	Flux molaire	mol / (m ² * s)
\mathcal{N}	Nombre de molécules par unité de volume	Molécules / m ³
n	Vecteur unité normal	
Nu	Nombre adimensionnel de Nusselt	
\mathcal{P}	Puissance volumique	W / m ³
P	Pression	Pa
P	Polarisation	
P_0	Pression de référence, de saturation	Pa
Pr	Nombre adimensionnel de Prandtl	
PSA	Pressure Swing Adsorption	
p	Pression partielle	Pa

Pe	Nombre adimensionnel de Peclet	
q	Masse adsorbée	$\text{mol} / \text{m}^3_{\text{adsorbant}}$
q^s	Masse adsorbée à saturation	$\text{mol} / \text{m}^3_{\text{adsorbant}}$
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$
r	Distance moléculaire	$\text{nm}, \text{Å}$
R_{cristal}, R_c	Rayon de cristal de zéolithe	μm
r_{pore}	Rayon de pore	m
R_p	Rayon de particule	m
Re	Nombre adimensionnel de Reynolds, p particulaire	
$Re(\dots)$	Réel	
Sh	Nombre adimensionnel de Sherwood	
Sc	Nombre adimensionnel de Schmidt	
TSA	Température Swing Adsorption	
T	Température	$^{\circ}\text{C}$ ou K
TE	Mode transverse électrique	
TM	Mode transverse magnétique	
t	Temps	s
th	Constante de Toth	
$\tan\delta$	Angle de perte diélectrique	
V_m	Volume molaire	m^3 / mol
V	Volume	m^3
v	Vitesse de propagation de l'onde	m / s
v	Vitesse d'un fluide	m / s
x	Teneur molaire en phase adsorbée	
\tilde{x}	Paramètre de Cole-Cole	
y	Teneur molaire en phase gazeuse	

Lettres grecques et symboles

Φ_{total} Φ_D Φ_R $\Phi_{F\mu}$ Φ_{FQ} Φ_{ind}	Energie potentiel d'interactions moléculaires : <ul style="list-style-type: none"> • Totale • Dispersion • Répulsion • Polaire • Quadripolaire • Induit 	J / mol
ΔG	Energie libre de changement d'état	J / mol
ΔH	Enthalpie d'adsorption	J / mol
ϵ	Emissivité radiative du milieu	
ϵ_p	Champ de potentiel de Polanyi	J / mol
α α_o α_i α_e α_d	Polarisabilité : <ul style="list-style-type: none"> • D'orientation • Ionique et atomique • Electronique • Interfaciale 	$\text{C}^2\text{m}^2 / \text{J}$
α_{ij}	Sélectivité d'adsorption de l'espèce i par rapport à l'espèce j	
ϵ	Permittivité	F / m
ϵ_p	Macroporosité de grain	
ϵ_{lit}	Porosité externe de lit	
τ	Tortuosité de grain	
τ_n	Temps de relaxation	s
ρ	Masse volumique	kg / m^3
μ_p	Moment polaire	D (Debye)
μ	Perméabilité	H / m

μ_d	Viscosité dynamique	Pa. s
\mathcal{V}	Viscosité cinématique	m ² / s
ψ	Facteur de forme	
λ_e	Conductivité thermique effective	W / (m * K)
$\lambda_{...}$	Longueur d'onde	m
χ	Polarisabilité caractéristique de l'adsorbat (Dubinin)	
Λ	Coefficient d'amplitude de l'onde	
β	Constante de propagation	rad / m
∇	Nabla : $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$	
ω	Pulsation de l'onde	rad / s
η	Impédance	
ϱ	Densité de charge	C / m ³
σ	Conductivité	S / m
σ_B	Constante de Boltzmann	$1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
$\vec{\Pi}$	Vecteur de Poynting	
π	Nombre adimensionnel Pi	3,14159265
$\langle - \rangle$	Moyenne temporelle	
\propto	Proportionnel à	
Ω	Constante de forme particulière	

Indices et exposants généralisés

$-_g$	Guidée
$-_c$	De coupure
$-_0$	En espace libre, référentiel
$-_i, -_j$	Relatifs aux espèces i et j
$\vec{\quad}$	Vecteur
$-_{photon}$	Photon
$-_w$	Paroi
$-_r$	Relative
$-_x, -_y, -_z$	Composantes relatives aux coordonnées de l'espace
$-^+, -^-$	Incident, réfléchi
$-_{m,n,p}$	Composantes relatives aux modes de propagation selon les coordonnées de l'espace x, y, z : nombre de demi-longueur d'onde
$-_p$	Polarisé
$-_{loc}$	Local
$-'$	Partie réelle
$-''$	Partie imaginaire
$-_s$	Statique : à fréquence nulle
$-_\infty$	Infini : à fréquence infinie
$-_\sigma$	Conductivité
$-_d$	Relaxation
$-_{diss}$	Dissipée
$-_s$	Surface
$-_r$	Relative
$-_m$	Méthanol
$-_c$	Cyclohexane
$-^*$	Complexe conjugué
$-_{gaz}$	Gaz
$-_{solide}$	Solide
$-_{ext}$	Extérieur

NOTES ET RÉFÉRENCES

- [1] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley-Interscience, 1984.
- [2] R. Yang, *Adsorbents : fundamentals and applications*. Hoboken N.J.: Wiley-Interscience, 2003.
- [3] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, et P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*. M. Dekker, 2003.
- [4] L.-M. Sun et F. Meunier, « AdsorptionAspects théoriques », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. J 2 730, p. 1-16, 2003.
- [5] « Database of Zeolite Structures », <http://www.iza-structure.org/databases/>, 19-juill-2011. [En ligne]. Available: <http://www.iza-structure.org/databases/>. [Accédé: 19-juill-2011].
- [6] C. S. Cundy et P. A. Cox, « The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time », *Chemical Reviews*, vol. 103, n° 3, p. 663-702, 2003.
- [7] T. Frising et P. Leflaive, « Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 114, n° 1-3, p. 27-63, 2008.
- [8] F. Porcher, M. Souhassou, Y. Dusausoy, et C. Lecomte, « Structure cristalline sur monocristal de la zéolithe LiA totalement échangée et déshydratée », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, vol. 1, n° 11, p. 701-708, 1998.
- [9] F. Brandani et D. M. Ruthven, « The Effect of Water on the Adsorption of CO₂ and C₃H₈ on Type X Zeolites », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n° 26, p. 8339-8344, 2004.
- [10] R. Yang, *Gas separation by adsorption processes*. Singapore ; River Edge N.J.: World Scientific, 1997.
- [11] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, et E. Teller, « On a theory of the van der Waals adsorption of gases », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 62, n° 7, p. 1723-1732, 1940.
- [12] W. Thomas, *Adsorption technology and design*. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1998.
- [13] M. M. Dubinin, « The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. », *Chemical Reviews*, vol. 60, n° 2, p. 235-241, 1960.
- [14] M. Jaroniec et J. Tóth, « Adsorption of gas mixtures on heterogeneous solid surfaces: I. Extension of Tóth isotherm on adsorption from gas mixtures », *Colloid & Polymer Science*, vol. 254, n° 7, p. 643-649, 1976.
- [15] B. P. Bering et V. V. Serpinsky, « Calculation of Adsorptional Equilibrium Parameters for Adsorbent-Binary Gas Systems », *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1963.
- [16] R. Bai et R. Yang, « A Modification of the Doong- Yang Model for Gas Mixture Adsorption Using the Lewis relationship », *Langmuir*, vol. 21, p. 8326-8332, 2005.
- [17] R. Krishna et J. A. Wesselingh, « The Maxwell-Stefan approach to mass transfer », *Chemical Engineering Science*, vol. 52, n° 6, p. 861-911, 1997.
- [18] « On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media ». [En ligne]. Available: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=7163166>. [Accédé: 01-sept-2011].
- [19] T. Dogu, « Diffusion and reaction in catalyst pellets with bidisperse pore size distribution », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 37, n° 6, p. 2158-2171, 1998.
- [20] R. B. Bird, « Transport phenomena », *Applied Mechanics Reviews*, vol. 55, n° 1, p. R1-R4, 2002.
- [21] M. Korik, A. Zikanova, et J. Karger, « Molecular transport through assemblages of microporous particles », *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 84, n° 1, p. 240-249, 1981.
- [22] V. Bourdin, P. Grenier, F. Meunier, et L. M. Sun, « Thermal frequency response method for the study of mass-transfer kinetics in adsorbents », *AIChE Journal*, vol. 42, n° 3, p. 700-712, 1996.
- [23] J. Karger et D. M. Ruthven, « On the comparison between macroscopic and n.m.r. measurements of intracrystalline diffusion in zeolites », *Zeolites*, vol. 9, n° 4, p. 267-281, 1989.
- [24] N. Hashimoto et J. M. Smith, « Diffusion in Bidisperse Porous Catalyst Pellets », *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 13, n° 2, p. 115-120, 1974.
- [25] C.-Y. Wen, *Models for flow systems and chemical reactors*. New York: Dekker, 1975.
- [26] N. Wakao, S. Kaguei, et J. Smith, « Adsorption Chromatography Measurements. Parameter Determination », *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1980.
- [27] N. Wakao et T. Funazkri, « Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds : Correlation of sherwood numbers », *Chemical Engineering Science*, vol. 33, n° 10, p. 1375-1384, 1978.
- [28] C. Furnas, « Bureau of Mines, Washington, DC », *Bulletin*, n° 307, 1929.
- [29] T. H. Chilton et A. P. Colburn, « II Pressure Drop in Packed Tubes1 », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 23, n° 8, p. 913-919, 1931.
- [30] M. Leva, « Fluid flow through packed beds », *Chem. Eng.*, vol. 56, n° 115, 1949.

- [31] S. Ergun, « Fluid flow through packed columns », *Chem. ENG. Prog.*, vol. 48, p. 89-94, 1952.
- [32] M. Siahpoosh, S. Fatemi, et A. Vatani, « Mathematical Modeling of Single and Multi-Component Adsorption Fixed Beds to Rigorously Predict the Mass Transfer Zone and Breakthrough Curve », *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol*, vol. 28, n^o. 3, 2009.
- [33] J. Kärger, M. Kocirik, et A. Zikánová, « Molecular transport through assemblages of microporous particles », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 84, n^o. 1, p. 240-249, 1981.
- [34] M. H. Chahbani et D. Tondeur, « Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption », *Separation and Purification Technology*, vol. 20, n^o. 2-3, p. 185-196, 2000.
- [35] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, et T. Vermeulen, « Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions », *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 5, n^o. 2, p. 212-223, 1966.
- [36] E. Glueckauf, « Theory of chromatography. Part 10.-Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, p. 1540-1551, 1955.
- [37] N. S. Raghavan, M. M. Hassan, et D. M. Ruthven, « Numerical simulation of a PSA system using a pore diffusion model », *Chemical Engineering Science*, vol. 41, n^o. 11, p. 2787-2793, 1986.
- [38] A. Kapoor et R. T. Yang, « Kinetic separation of methane-carbon dioxide mixture by adsorption on molecular sieve carbon », *Chemical Engineering Science*, vol. 44, n^o. 8, p. 1723-1733, 1989.
- [39] L.-M. Sun, F. Meunier, et G. Baron, « Adsorption Procédés et applications », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. J 2 731, p. 1-20, 2005.
- [40] C. W. Skarstrom, « Method And Apparatus For Fractioning », U.S. Patent 29446271960.
- [41] P. Guérin de Montagareuil et D. Dominé, « Procédés de séparation d'un mélange gazeux binaire par adsorption », U.S. Patent 1 223 2611957.
- [42] K.-C. Kao, *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Academic Press, 2004.
- [43] D. M. Pozar, *Microwave Engineering*. Wiley, 1997.
- [44] G. Roussy et J. A. Pearce, *Foundations and industrial applications of microwave and radio frequency fields: physical and chemical processes*. Wiley, 1995.
- [45] « Electromagnetic Waves », 20-juill-2011. [En ligne]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/waves/emwavecon.html>. [Accédé: 20-juill-2011].
- [46] « Fichier:Spectre electromagnétique.png - Wikibooks », http://fr.wikibooks.org/wiki/Fichier:Spectre_electromagn%C3%A9tique.png, 20-juill-2011. [En ligne]. Available: http://fr.wikibooks.org/wiki/Fichier:Spectre_electromagn%C3%A9tique.png. [Accédé: 20-juill-2011].
- [47] K. S. Cole et R. H. Cole, « Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, n^o. 4, p. 341, 1941.
- [48] K. Cole et R. Cole, « Dispersion and Absorption in DielectricsII. Direct Current Characteristics », vol. 10, p. 98-105, 1942.
- [49] P. Debye, « Molecular rotation in liquids », *Phys. Z*, 1935.
- [50] H. Pellat, « Des diélectriques et de leur polarisation réelle », *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 9, n^o. 1, p. 313-325, 1900.
- [51] U. Kaatz, « The dielectric properties of water in its different states of interaction », *Journal of Solution Chemistry*, vol. 26, n^o. 11, p. 1049-1112, 1997.
- [52] Agilent Technologies, « Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials », p. 1-32, juin 2006.
- [53] V. Komarov, S. Wang, et J. Tang, « Permittivity and measurement », *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering*. Wiley, p. 1-20, 2005.
- [54] G. M. B. Parkes, G. Bond, P. A. Barnes, et E. L. Charsley, « Development of a new instrument for performing microwave thermal analysis », *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, p. 168, 2000.
- [55] G. Roussy, J. F. Rochas, et C. Oberlin, « Chauffage diélectriquePrincipes et spécificités », *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique*, vol. D 5 940, p. 1-11, 2003.
- [56] P. Chu, F. G. Dwyer, et J. C. Vartuli, « Crystallization method employing microwave radiation », U.S. Patent 47786661988.
- [57] W. C. Conner, G. Tompsett, K. H. Lee, et K. S. Yngvesson, « Microwave synthesis of zeolites: 1. Reactor engineering », *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase*, vol. 108, n^o. 37, p. 13913-13920, 2004.
- [58] M. Gharibeh, G. A. Tompsett, K. S. Yngvesson, et W. C. Conner, « Microwave Synthesis of Zeolites: Effect of Power Delivery », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n^o. 26, p. 8930-8940, 2009.
- [59] C. Stenzel, M. Brinkmann, J. Muller, R. Schertlen, Y. Venot, et W. Wiesbeck, « A novel microwave applicator for tailoring the energy input for hydrothermal synthesis of zeolites », *Journal of microwave power*

and electromagnetic energy, vol. 36, n° 3, p. 155–168, 2001.

- [60] P. M. Slangen, J. C. Jansen, et H. van Bekkum, « The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA », *Microporous Materials*, vol. 9, n° 5-6, p. 259-265, 1997.
- [61] J. P. Zhao, C. Cundy, et J. Dwyer, « Synthesis of zeolites in a microwave heating environment », in *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Preceedings of the 11th International Zeolite Conference*, vol. 105, Elsevier, 1997, p. 181-187.
- [62] H. Katsuki, S. Furuta, et S. Komarneni, « Microwave versus conventional-hydrothermal synthesis of NaY zeolite », *Journal of Porous Materials*, vol. 8, n° 1, p. 5–12, 2001.
- [63] B. Panzarella, G. A. Tompsett, K. S. Yngvesson, et W. C. Conner, « Microwave Synthesis of Zeolites. 2. Effect of Vessel Size, Precursor Volume, and Irradiation Method », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 44, p. 12657-12667, 2007.
- [64] E. Mezey et S. Dinovo, « Adsorbent regeneration and gas separation utilizing microwave heating », *US Patent 4,322,394*, 1982.
- [65] H. R. Burkholder et G. E. Fanslow, « Method of recovering adsorbed liquid compounds from molecular sieve columns », U.S. Patent 44216511983.
- [66] H. R. Burkholder, G. E. Fanslow, et D. D. Bluhm, « Recovery of ethanol from a molecular sieve by using dielectric heating », *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, vol. 25, n° 3, p. 414–416, 1986.
- [67] G. Roussy et P. Chenot, « Selective energy supply to adsorbed water and nonclassical thermal process during microwave dehydration of zeolite », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, n° 15, p. 2199-2203, 1981.
- [68] G. Roussy, A. Zoulalian, M. Charreyre, et J. M. Thiebaut, « How microwaves dehydrate zeolites », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, n° 23, p. 5702-5708, 1984.
- [69] J.-M. Thiebaut, C. Akyel, G. Roussy, et R. G. Bosisio, « Dehydration and dielectric permittivity measurements of a porous, inorganic material (13X zeolite) heated with microwave power », *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 37, n° 1, p. 114-120, 1988.
- [70] M. B. Chanaa, M. Lallemand, M. H. Siminot-Grange, et G. Bertrand, « Sur quelques aspects thermodynamiques et cinétiques de la deshydratation de la zeolithe 13X sous champ microonde », *Thermochimica Acta*, vol. 115, p. 317-333, 1987.
- [71] D. Price et P. Schmidt, « VOC Recovery through Microwave Regeneration of Adsorbents: Comparative Economic Feasibility Studies », *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1998.
- [72] I. Polaert, A. Ledoux, L. Estel, R. Huyghe, et M. Thomas, « Microwave Assisted Regeneration of Zeolite », *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, 2007.
- [73] I. Polaert, L. Estel, R. Huyghe, et M. Thomas, « Adsorbents regeneration under microwave irradiation for dehydration and volatile organic compounds gas treatment », *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, n° 3, p. 941-948, 2010.
- [74] Z. Hashisho, M. Rood, et L. Botich, « Microwave-Swing Adsorption To Capture and Recover Vapors from Air Streams with Activated Carbon Fiber Cloth », *Environmental Science & Technology*, vol. 39, n° 17, p. 6851-6859, 2005.
- [75] C. Cha, C. Carlisle, et J. Wander, « Microwave Process for VOC Abatement », *Storming Media*, 2000.
- [76] I. Kennedy, D. Chang, et R. Division, « Microwave Regeneration of Adsorbents and Plasma Conversion of VOC's », *arb.ca.gov*, 2001.
- [77] P. Di et D. Chang, « Microwave regeneration of volatile organic compound (VOC) adsorbents », *Air & Waste Management*.
- [78] D. Kim, K. Kim, H. D. Jung, et D. Lee, « Regeneration of Activated Carbon Adsorbed VOCs by Microwave », *lib.kier.re.kr*.
- [79] D. Ighigeanu et al., « VOC removal by microwave, electron beam and catalyst technique », 2006, p. 18–22.
- [80] C. O. Ania, J. B. Parra, J. A. Menéndez, et J. J. Pis, « Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 85, n° 1-2, p. 7-15, 2005.
- [81] M. Meier, M. Turner, S. Vallee, W. C. Conner, K. H. Lee, et K. S. Yngvesson, « Microwave regeneration of zeolites in a 1 meter column », *AIChE Journal*, vol. 55, n° 7, p. 1906-1913, 2009.
- [82] D. Price et P. Schmidt, « VOC recovery through microwave regeneration of adsorbents: process design studies », *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 48, n° 12, p. 1135-1145, 1998.
- [83] Z. Hashisho, « Microwave-Swing Adsorption for the Capture And Recovery, Ordestruction for a More Sustainable Use of Organic Vapors », 2007.
- [84] R. Cherbanski et E. Molga, « Intensification of desorption processes by use of microwaves--An

overview of possible applications and industrial perspectives », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 48, n^o. 1, p. 48-58, 2009.

[85] D. Price et P. Schmidt, « Microwave regeneration of adsorbents at low pressure : experimental kinetics studies », *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, vol. 32, n^o. 3, p. 145-154, 1997.

[86] C. Y. Cha et Y. Kong, « Enhancement of NO_x adsorption capacity and rate of char by microwaves », *Carbon*, vol. 33, n^o. 8, p. 1141-1146, 1995.

[87] X. Liu, X. Quan, L. Bo, S. Chen, et Y. Zhao, « Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation », *Carbon*, vol. 42, n^o. 2, p. 415-422, 2004.

[88] T. Ohgushi et M. Nagae, « Durability of zeolite against repeated activation treatments with microwave heating », *Journal of Porous Materials*, vol. 12, n^o. 4, p. 265-271, 2005.

[89] S. Kobayashi, Y.-K. Kim, C. Kenmizaki, S. Kushiya, et K. Mizuno, « Control of Adsorption by Microwave Irradiation », *Chemistry Letters*, vol. 25, n^o. 9, p. 769-770, 1996.

[90] S. Kobayashi, K. Mizuno, S. Kushiya, et R. Aizawa, « Gas adsorption and desorption method », janv-1994.

[91] M. Turner, R. Laurence, W. Conner, et K. Yngvesson, « Microwave radiation's influence on sorption and competitive sorption in zeolites », *AIChE Journal*, vol. 46, n^o. 4, p. 758-768, 2000.

[92] R. Guermeur et C. Jacolin, « Influence of surface silanols on the dielectric properties of nitrogen adsorbed on activated silica », *Surface Science*, vol. 315, n^o. 3, p. 323-336, 1994.

[93] J. Reuß, D. Bathen, et H. Schmidt-Traub, « Desorption by Microwaves: Mechanisms of Multicomponent Mixtures », *Chemical Engineering & Technology*, vol. 25, n^o. 4, p. 381-384, 2002.

[94] E. Alonso Lopez, A. Diany, J. Legrand, et J. Fraissard, « Sorption of volatile organic compounds on zeolites with microwave irradiation », in *Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials Part B, Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, 2004*, vol. Volume 154, Part 2, p. 1866-1871.

[95] S.-I. Kim, T. Aida, et H. Niiyama, « Binary adsorption of very low concentration ethylene and water vapor on mordenites and desorption by microwave heating », *Separation and Purification Technology*, vol. 45, n^o. 3, p. 174-182, 2005.

[96] S. J. Vallee et W. C. Conner, « Effects of Microwaves and Microwave Frequency on the Selectivity of Sorption for Binary Mixtures on Oxides », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n^o. 39, p. 15483-15489, 2008.

[97] L. D. Conde et S. L. Suib, « Catalyst Nature and Frequency Effects on the Oligomerization of Methane via Microwave Heating », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n^o. 15, p. 3663-3670, 2003.

[98] C. Blanco et S. M. Auerbach, « Nonequilibrium Molecular Dynamics of Microwave-Driven Zeolite-Guest Systems: Loading Dependence of Athermal Effects », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n^o. 11, p. 2490-2499, 2003.

[99] C. Blanco et S. M. Auerbach, « Simulating Microwave-Heated Diffusion in Zeolite Nanopores », *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 1, n^o. 2, p. 180-186, 2004.

[100] A. F. Combariza, E. Sullivan, S. M. Auerbach, et C. Blanco, « Simulating the Relaxation Dynamics of Microwave-Driven Zeolites », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n^o. 39, p. 18439-18444, 2005.

[101] J. E. Santander, W. C. Conner, H. Jobic, et S. M. Auerbach, « Simulating Microwave-Heated Open Systems: Tuning Competitive Sorption in Zeolites », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n^o. 42, p. 13776-13781, 2009.

[102] D. Bathen, « Physical waves in adsorption technology--an overview », *Separation and Purification Technology*, vol. 33, n^o. 2, p. 163-177, 2003.

II. CARACTÉRISATIONS DIÉLECTRIQUES DE ZÉOLITHES

1. INTRODUCTIONS AUX MESURES

La propagation des ondes électromagnétiques est mathématiquement décrite par les équations de Maxwell. Les propriétés magnétiques et diélectriques des matériaux, qu'elles soient faibles ou fortes, influencent la distribution des champs électriques et magnétiques. Dans le cadre de cette thèse, les matériaux employés ne possèdent pas de propriétés magnétiques sont donc totalement transparents au champ magnétique, et ce du fait de l'absence notamment de métaux de transition. Cependant, ceux-ci sont sensibles, car ils possèdent une permittivité diélectrique non nulle, à la composante électrique de l'onde ce qui mène à leur chauffage sous irradiation micro-ondes. Aussi pour une meilleure connaissance des processus physiques qui régissent ces interactions, la caractérisation diélectrique de ces matériaux est nécessaire. L'évolution de ces propriétés avec la température est aussi un pré-requis à la modélisation du chauffage micro-ondes. En effet, les pertes diélectriques d'un système peuvent fluctuer de façon très importante au cours d'un chauffage.

Différentes technologies sont disponibles pour permettre l'accès à ces données. Leurs principes généraux seront énoncés. Dans le cas des méthodes employées pour ces travaux celles-ci feront l'objet d'un développement plus important. Par suite, ces méthodes de mesures permettent l'accès à des données numériques utilisables comme telles, mais également aux phénomènes d'interactions onde-matière qui pourront être détaillés dans le cas de notre système.

2. TECHNOLOGIES DE MESURE

2.1. PRINCIPES GENERAUX

La mesure des propriétés diélectriques a gagné de l'importance depuis que l'on sait qu'elle peut être utilisée comme méthode de caractérisation des propriétés physico-chimiques de la matière. Les méthodes sont généralement non destructives et peuvent permettre de suivre in situ les changements d'état de la matière. De nombreuses méthodes de mesure existent [1], divisées en trois grandes catégories :

- Les méthodes en ligne de transmission/réflexion et méthodes en ligne court-circuitée. [2].
- Les méthodes en espace libre.
- Les méthodes dites en résonance [3], [4].

Les deux premières méthodes ont l'avantage d'être utilisables sur une large bande de fréquence contrairement à la méthode en résonance qui se limite au plus à de faibles bandes autour de quelques fréquences [5]. Les principales technologies et leurs avantages sont référencés dans le tableau II-1. Toutes ces méthodes utilisent, en général, tout ou une partie de la schématisation figure II-1 :

- Une onde électromagnétique d'une fréquence et amplitude connue est émise en direction du matériau à analyser.
- Le matériau réagit différemment selon ses propriétés diélectriques et différents mécanismes :
 - Transmission de l'onde.
 - Réflexion de l'onde.

- Absorption et conversion énergétique de l'onde.
- L'onde résultante obtenue du côté de la transmission et/ou réflexion est séparée de l'onde émise,
- Ses propriétés d'amplitude et de phase sont analysées et les permittivités ainsi déduites.

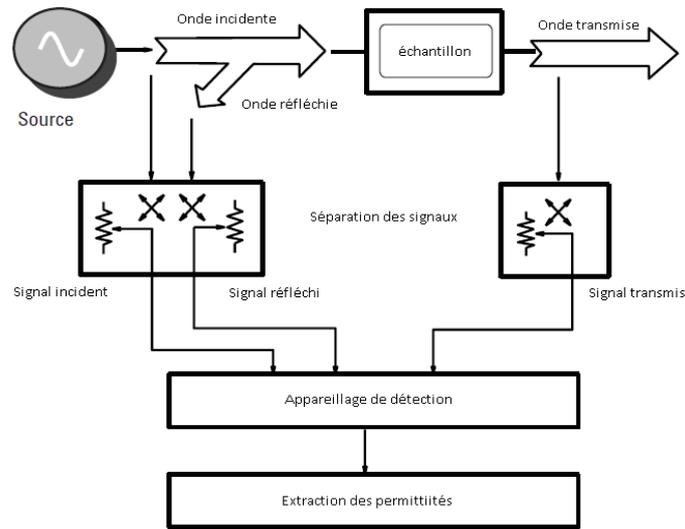


Figure II-1 Schématisation simplifiée des technologies de mesure de permittivités

En général, le travail d'analyse et de séparation des signaux est effectué à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel. Malgré son coût, ses capacités d'adaptation aux différentes méthodes de mesures, notamment sa faculté de séparer facilement aux fréquences micro-ondes les différents signaux, en font l'outil quasi indispensable pour une mesure précise des permittivités.

Tableau II-1 Résumé des différentes technologies de mesures de permittivité

Technologie de mesure	Exemples	Avantages	Inconvénients
Sonde coaxiale (Ligne de transmission particulière)	- Ligne de transmission à extrémité ouverte	- Large bande - Non destructive - Meilleure méthode pour les matériaux à moyenne et forte perte - Simple de mise en œuvre - Idéal pour les liquides et les poudres	- Précision moyenne - Nécessite une calibration - Inadapté aux solides autres que poudre
Ligne de transmission	- En guide d'onde - Ligne coaxiale - Court-circuité ou non	- Bande étroite (guide d'onde) ou large bande - Adapté à toutes les propriétés diélectriques	- Nécessite une calibration - Mise en forme de l'échantillon selon les caractéristiques de la ligne → poudres compactables, liquides, solides malléables
Espace libre	- Echantillon placé entre deux cônes d'émission et de réception.	- Sans contact - Très hautes températures possibles	- Faible précision - Nécessité d'opérer sur une table de précision - Mise en forme du matériau en feuilles de faibles épaisseurs
Cavité résonante	- Rectangulaire (possibilité d'utiliser un guide d'onde) - Cylindrique - De formes originales adaptées à l'échantillon	- Excellente pour les matériaux à très faibles pertes - Très précise - Echantillon de petite taille - Pas de calibration nécessaire	- Bande très étroite ou plusieurs mono-fréquences - Cavité à adapter aux propriétés de l'échantillon - Nécessité d'un étalonnage pour accroître la précision

2.2. TECHNOLOGIES UTILISEES

Afin de réaliser la caractérisation diélectrique de matériaux adsorbants type zéolithe, deux technologies ont été choisies, développées et employées. La première, à sonde coaxiale ouverte, bien que d'une précision moyenne pour les matériaux à faibles pertes, permet d'obtenir aisément la phénoménologie des interactions onde-matière. La seconde, en cavité résonante, permettra une détermination précise de valeurs numériques de permittivité à la fréquence de résonance choisie. Ces deux technologies sont détaillées ci-après.

2.2.1. SONDE COAXIALE A EXTREMITE OUVERTE

La sonde coaxiale à extrémité ouverte est probablement la méthode la plus couramment employée pour mesurer les permittivités diélectriques complexes de nombreux matériaux. Elle pallie les inconvénients des méthodes classiques en ligne de transmission comme notamment la mise en forme de l'échantillon. Initiée dès le début des années 80 par Stuchly et Stuchly [6], elle est en effet non destructive [7], à large bande [8], [9] (des radiofréquences aux fréquences micro-ondes et des mesures températures élevées [10] (jusqu' à 250 °C) peuvent également être réalisées grâce à de nombreuses solutions commercialisées [11] . La précision des données obtenues est bonne pour des matériaux à pertes diélectriques moyennes et très fortes [1], [2], [12], [13]. Cette méthode peut être adaptée à tout type de matériau moyennant un contact intime possible avec la sonde.

Cette méthode est une technologie de mesure en ligne de transmission coaxiale qui opère par réflexion. Une sonde coaxiale est disposée en surface ou au sein du matériau. De cette sonde, est émise une onde électromagnétique de fréquence, phase et amplitude connues. Une partie de cette onde traverse le matériau sur une longueur plus ou moins grande selon les propriétés du matériau, une autre partie est réfléchiée vers la sonde. L'onde traversant le matériau et réfléchiée diffère de l'onde émise en termes de longueur d'onde et d'amplitude. L'onde réfléchiée est analysée en retour à l'aide d'un analyseur d'impédance (radiofréquence) ou d'un analyseur de réseau vectoriel dans le cas de fréquence micro-ondes.

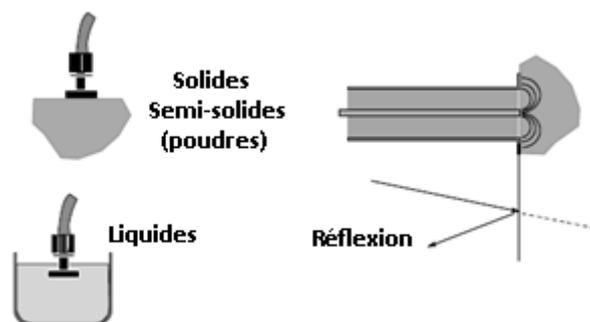


Figure II-2 Mesure de permittivités à l'aide d'une sonde coaxiale [13]

Cet appareillage permet généralement l'émission de cette onde. Il résulte le calcul possible d'un coefficient de réflexion complexe ($\Gamma = \Gamma' - j\Gamma''$) de l'onde sur le matériau. Ce coefficient de réflexion permet d'accéder au calcul des permittivités complexes, selon :

$$\begin{cases} \varepsilon' = \frac{1}{A_{ef}} \left\{ \frac{-2\Gamma''}{(1+\Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right\} \\ \varepsilon'' = \frac{1}{A_{ef}} \left\{ \frac{1-\Gamma'^2 - \Gamma''^2}{(1+\Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right\} \end{cases} \quad [\text{II-1}]$$

A_e est un coefficient empirique déterminé à l'aide de l'impédance caractéristique de la sonde, et de la taille de l'échantillon. Cette méthode de mesure suppose de faire plusieurs hypothèses :

- La propagation de l'onde est considérée comme suivant un mode TEM, ce qui est naturel dans le câble coaxial reliant la sonde à l'analyseur de réseau, mais plus hasardeux concernant la propagation dans l'échantillon au sein duquel une multitude de modes peuvent généralement se propager.
- Une condition de continuité est supposée pour la propagation de l'onde entre la sonde coaxiale et le milieu diélectrique à caractériser.
- La seconde hypothèse, concerne la taille de l'échantillon : elle est supposée semi-infinie, c'est-à-dire d'une taille suffisamment grande pour que l'amplitude de l'onde traversant en totalité l'échantillon puisse être considérée comme négligeable par rapport à l'onde émise.

Comme toutes les méthodes en réflexion et ligne de transmission, l'échantillon est distant de l'analyseur de réseau d'un câble coaxial plus ou moins courbé et de connectiques. Sa courbure et l'état des connectiques sont variables suivant l'instant de la mesure. Aussi, il est nécessaire pour éliminer ces discontinuités dans la ligne de transmission causant des réflexions plus ou moins importantes, d'effectuer une calibration de l'appareillage avant mesure. Selon la méthode de calibration, différentes mesures standards sont effectuées :

- Une mesure à vide : la sonde est placée à l'air libre, sans obstacle, aucune réflexion n'est alors supposée $\rightarrow \Gamma = 0$.
- Une mesure de réflexion totale : un système dit de court-circuit constitué d'un conducteur métallique supposé parfait est placé à l'extrémité de la sonde $\rightarrow \Gamma = 1$.
- Enfin la mesure d'un matériau aux propriétés connues est réalisée : eau distillée, alcools,... à une température précise [14].

Suite à ces différentes mesures, une modélisation mathématique du système électromagnétique sous la forme de quadripôle permet d'accéder à une expression corrigée du coefficient de réflexion (annexe 2-1).

Cette méthode de mesure est donc aisément mise en œuvre moyennant une bonne calibration du système, mais n'est pas adaptée pour obtenir des valeurs de permittivités précises pour des matériaux à très faibles pertes ($\tan\delta < 0,05$).

2.2.2. PERTURBATIONS EN CAVITE RESONANTE [4]

Tout comme la technologie en sonde coaxiale, la mesure en cavité résonante par la méthode de perturbation de la cavité pour effectuer la mesure des permittivités est largement utilisée. Elle permet en effet l'obtention de mesures précises pour les matériaux à très faibles pertes, est simple d'utilisation (elle ne nécessite théoriquement pas de calibration) et permet de mesurer les propriétés à haute température. Contrairement aux autres méthodes de mesures, on ne s'intéresse pas ici à la modification des propriétés

d'une onde traversant un matériau diélectrique, mais à la modification des propriétés d'une cavité électromagnétique. La théorie des mesures en perturbation a été introduite pour la première fois par Bethe et Schwinger [15]. Selon eux la perturbation électromagnétique d'une cavité est causée par :

- L'introduction d'un petit matériau diélectrique dans la cavité.
- Une petite déformation de la cavité.

L'idée fondamentale de la perturbation de cavité est que le changement de la configuration géométrique du champ électromagnétique lors de l'introduction d'un petit échantillon doit être faible. Cela indique que le pourcentage de changement de la partie réelle de la fréquence de résonance doit être faible. Grâce à cette hypothèse, une équation traduisant la modification de fréquence par l'introduction d'une perturbation a été développée.

$$\frac{f-f_0}{f} = - \frac{\int(\Delta\epsilon E \times E_0^* + \Delta\mu H \times H_0^*)dV}{\int(\epsilon E \times E_0^* + \mu H \times H_0^*)dV} \quad [\text{II-2}]$$

Les champs E_0 et H_0 représentent les champs électriques et magnétiques non perturbés, E et H ceux au sein de l'échantillon. ϵ et μ sont les permittivités et perméabilités du milieu non perturbé, $\Delta\epsilon$ et $\Delta\mu$ leurs évolutions respectives suite à l'introduction d'un échantillon. dV représente un volume élémentaire. Considérant l'évolution de la fréquence de résonance complexe de la cavité par l'introduction d'un matériau à pertes diélectriques et/ou magnétiques, l'expression [II-2] conformément aux équations de Maxwell [16] peut devenir [II-3] avec $d\Omega$ la variation de la fréquence de résonance, une quantité complexe du fait des propriétés complexes du matériau : $\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ et $\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$.

$$-\frac{d\Omega}{\Omega} \approx \frac{(\epsilon_r-1)\epsilon_0 \int_{V_e} (E \times E_0^*)dV + (\mu_r-1)\mu_0 \int_{V_e} (H \times H_0^*)dV}{\int_{V_c} (D_0 \times E_0^* + B_0 \times H_0^*)dV} \quad [\text{II-3}]$$

V_c et V_e représentent respectivement les volumes de la cavité et de l'échantillon. L'écriture de cette expression suppose d'avoir fait deux hypothèses :

- Les champs dans la partie vide de la cavité sont changés de manière négligeable par l'introduction de l'échantillon.
- Les champs sont uniformes sur l'intégralité du volume de l'échantillon.

Ces deux hypothèses peuvent être considérées comme valides si l'échantillon introduit est suffisamment petit par rapport à la longueur d'onde de résonance. Dans l'équation [II-3] il est possible de résumer énergétiquement ses composantes : le numérateur représente l'énergie stockée au sein de l'échantillon, et le dénominateur celle confinée dans la cavité. L'énergie totale W [II-4] est répartie uniformément entre le champ électrique W_e et magnétique W_m de l'onde.

$$W = W_e + W_m = 2W_e = 2W_m \quad [\text{II-4}]$$

Quand un matériau diélectrique est introduit à un niveau maximum de champ électrique, seule la première partie du numérateur est significatif. Par opposition, son introduction en un point de champ électrique nul n'a pas d'influence sur la fréquence de résonance de la cavité. Les mêmes affirmations peuvent

être faites dans le cas d'un matériau magnétique et du champ magnétique. Aussi, si on se limite, à un diélectrique pur, l'équation [II-3] peut se réduire en [II-5].

$$-\frac{d\Omega}{\Omega} \approx \frac{(\epsilon_r - 1) \int_{V_e} (E \times E_0^*)_{max} dV}{2 \int_{V_c} |E_0|^2 dV} \quad [II-5]$$

La variation de la fréquence de résonance complexe peut être déterminée à l'aide des propriétés électromagnétiques de la cavité : son facteur de qualité Q ainsi que la fréquence de résonance réelle f . Si respectivement f_e, Q_e représentent les propriétés de la cavité perturbée et f_0, Q_0 celles de la cavité vide on écrit [II-6].

$$\frac{d\Omega}{\Omega} \approx \frac{f_e - f_0}{f_e} + \frac{j}{2} \left[\frac{1}{Q_e} - \frac{1}{Q_0} \right] \quad [II-6]$$

On peut ainsi décomposer la variation de la fréquence de résonance complexe en deux expressions, respectivement pour la partie réelle [II-7] et imaginaire [II-8].

$$-\frac{f_e - f_0}{f_e} = \frac{(\epsilon_r' - 1) \int_{V_e} (E \times E_0^*)_{max} dV}{2 \int_{V_c} |E_0|^2 dV} \quad [II-7]$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{Q_e} - \frac{1}{Q_0} \right] = \frac{\epsilon_r'' \int_{V_e} (E \times E_0^*)_{max} dV}{2 \int_{V_c} |E_0|^2 dV} \quad [II-8]$$

Les cavités résonantes sont généralement construites à partir d'une section de guide d'onde en laiton ou cuivre. La fermeture du guide par une section conductrice perpendiculaire à la direction de propagation : iris, fente de couplage, ou tout simplement une fin de guide si on travaille avec un unique port (ce qui sera notre cas), dans tous les cas une ouverture type iris est nécessaire coté émission de l'onde dans la cavité. Celle-ci, permet de créer une superposition des ondes incidente et réfléchie et ainsi la création d'une onde stationnaire (figure II-3).

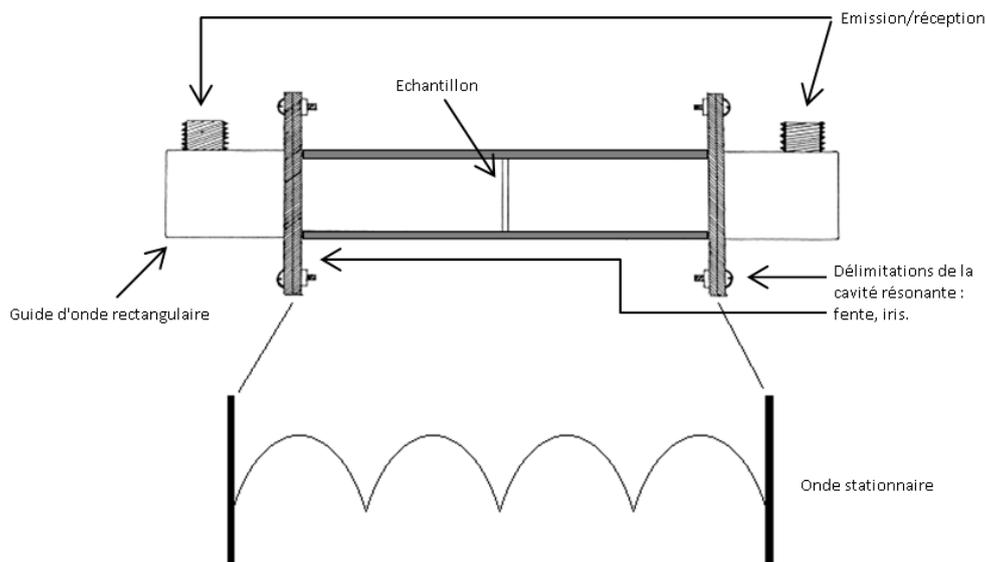


Figure II-3 Exemple de système de mesure en cavité résonante avec guide d'onde rectangulaire

Dans le cas d'une cavité résonnante construite à partir d'un guide d'onde rectangulaire, il est possible de considérer une propagation selon un mode TE_{10p} dans cette cavité. Aussi, on peut supposer une expression simplifiée pour le champ électrique [II-9] et réduire les expressions [II-7] et [II-8].

$$E_0 = E_{0\max} \sin(\pi y/a) e^{-p\pi x/d} \quad \text{[II-9]}$$

où a est la dimension du guide selon y, d selon x dans la direction de propagation.

$$\varepsilon_r' - 1 = \frac{(f_0 - f_e) V_c}{2f_e V_e} \quad \text{[II-10]}$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{V_c}{4V_e} \left[\frac{1}{Q_e} - \frac{1}{Q_0} \right] \quad \text{[II-11]}$$

Les équations de perturbation [II-10] et [II-11] concernent un échantillon diélectrique placé à un maximum de champ électrique dans une cavité rectangulaire. Des expressions analogues peuvent être écrites pour un matériau magnétique placé sur un maximum de champ H et permettent donc de déterminer sa perméabilité μ_r .

En théorie, la détermination des propriétés diélectriques ne nécessite donc pas de calibration, cependant un étalonnage de la méthode de mesure à l'aide d'un matériau aux propriétés connues permet de gommer les éventuelles imperfections de la cavité [5]. Dans le cas de la mesure de propriétés diélectriques on écrit :

$$A(\varepsilon_r' - 1) = \frac{(f_0 - f_e) V_c}{f_e V_e} \quad \text{[II-12]}$$

$$B\varepsilon_r'' = \frac{V_c}{V_e} \left[\frac{1}{Q_e} - \frac{1}{Q_0} \right] \quad \text{[II-13]}$$

avec A et B deux coefficients d'étalonnage tels que :

$$A = \frac{1}{((\varepsilon_r')_c - 1)} \frac{(f_0 - (f_e)_c) V_c}{(f_e)_c (V_e)_c} \quad \text{[II-14]}$$

$$B = \frac{1}{(\varepsilon_r'')_c (V_e)_c} \left[\frac{1}{(Q_e)_c} - \frac{1}{Q_0} \right] \quad \text{[II-15]}$$

avec un produit connu, $(\varepsilon_r')_{ech}$ $(\varepsilon_r'')_{ech}$ ces propriétés diélectriques, $(f_e)_{ech}$ et $(Q_e)_{ech}$ la fréquence de résonance et le facteur de qualité engendré par son introduction $(V_e)_{ech}$ son volume quasi identique à celui de l'échantillon. Pour que la méthode d'étalonnage reste valide, l'échantillon aura des propriétés proches de l'étalon.

Cette technologie est donc d'une grande précision dans la mesure de propriétés diélectriques, elle est cependant mono fréquentielle dans le cas de cavité rectangulaire, ou du moins sur une faible largeur de bande. Dans le cas particulier des cavités résonantes coaxiales, la modification de la longueur du conducteur interne permet de couvrir une large bande de fréquence. Ce procédé de mesure a également l'avantage de pouvoir s'appliquer à la mesure de perméabilités moyennant de se placer alors à un maximum de champ magnétique.

3. MISE EN EVIDENCE DES INTERACTIONS ONDE-ZEOLITHE : *EVOLUTION FREQUENTIELLE DES PERMITTIVITES*

3.1. ETAT DE L'ART

Il existe peu d'études sur les propriétés diélectriques des zéolithes dans la gamme des fréquences micro-ondes couramment utilisées. La plupart des études s'intéressent à l'élucidation des mécanismes d'interactions aux fréquences inférieures à 10 MHz [17–31] pour des zéolithes hydratées ou non.

La conductivité ionique a été le phénomène le plus étudié et provient des déplacements des cations échangeables au sein des canaux et cavités de la structure de zéolithe par un mécanisme de saut d'ions entre sites [18–20]. Les relations entre les propriétés diélectriques et la structure de la zéolithe, le nombre de cations échangeables, leur taille, et le niveau d'hydratation ont été clairement démontrées [17], [18], [21], [22], et ce dès 1961 [17]. Il a été montré sous 10 MHz que ces propriétés diélectriques sont affectées par la mobilité des cations dans la structure de la zéolithe. Il s'agit d'un effet stérique entre la taille des cations et celle des fenêtres de zéolithe, du fait d'interactions électrostatiques et de répulsions inter cationiques mises en évidence avec la nature des cations. L'ensemble de ces mécanismes affecte la conductivité électrique apparente. De plus, quand de l'eau adsorbée est présente elle va se coordonner avec les cations et modifier leur mobilité. Tout comme les interactions avec la charge négative de la structure, plus les interactions cations-O⁻ sont faibles, meilleure est la mobilité des cations. Des études concernant les propriétés diélectriques ont permis la mise en évidence de plusieurs phénomènes de relaxation, identifiés et attribués à différents sauts de cations entre sites cationiques [22–25]. Dans le cas de NaA, par exemple Ohgushi et al [25], ont attribué les relaxations aux sauts des cations Na⁺ entre les sites SIII et SI, et entre les sites SIII et SII, selon la fréquence et la température.

A la fréquence micro-onde la plus commune, 2,45 GHz, ce phénomène de conductivité a une influence sur les propriétés diélectriques, mais d'une façon plus négligeable. Les cations en SIII semblent être ceux ayant une grande influence sur ces propriétés et donc sur le chauffage micro-onde [25–29]. Ces affirmations sont cependant issues d'extrapolations à 2,45 GHz de valeurs mesurées entre 1 kHz et 1 MHz. Dans le cas des zéolithes LTA, la relaxation des cations en SIII est située à la plus haute fréquence comparée aux autres sites, ce qui lui permet d'avoir une contribution non négligeable aux permittivités à 2,45 GHz.

Les études existantes sur les zéolithes dans la gamme des fréquences micro-ondes sont généralement limitées à 2,45 GHz [32], [33] ou uniquement sur la zéolithe NaX [30], [31]. Dans le cas particulier de l'étude de NaX, les auteurs se sont affranchis du phénomène de conductivité de la zéolithe par l'emploi d'un revêtement silicone sur la zéolithe, nécessaire dans leur méthode de mesure qui place l'échantillon entre deux électrodes polarisées. Les mécanismes possibles de polarisation interfaciale et de conductivité ionique sont donc en partie ou totalement éliminés. De plus les zéolithes employées le sont avec liant, ce qui ne reflète pas réellement les interactions au niveau de la structure cristalline. De plus, la nature et la teneur du liant sont variables suivant l'utilisation de la zéolithe et le fabricant.

Pour conclure, l'ensemble des études disponibles ne permettent pas de mettre en évidence précisément les phénomènes d'interaction sur l'ensemble du domaine des fréquences micro-ondes pour les zéolithes, ni de les identifier à l'aide de modèles théoriques.

3.2. TRAVAUX EXPERIMENTAUX

Dans les travaux qui suivent, les permittivités complexes à température ambiante entre 500 MHz et 20 GHz ont été étudiées pour différentes poudres de zéolithes pures. Celles-ci ont été choisies dans différentes structures (LTA et FAU), avec différents nombres de cations échangeables (soit différents ratio nSi/nAl) et différentes densités de groupements silanols. La nature des cations a été également étudiée pour des zéolithes échangées Na⁺, K⁺ et Li⁺. Le niveau d'hydratation des zéolithes a également fait l'objet de l'étude.

3.2.1. MATERIAUX TESTES

L'ensemble des zéolithes étudiées sont rassemblées dans le tableau II-2 ainsi que leur niveau de saturation maximum en eau à l'atmosphère. Les zéolithes NaA (4A), NaK-LSX, NaX (13X) et NaY proviennent du fabricant Ceca. Les zéolithes DAY (cbv712 et cbv760) ont été obtenues chez Zéolyst. Ces zéolithes sont utilisées sous forme de poudres micrométriques. Dans le cas spécifique des zéolithes échangées X et Y par Li⁺ ou K⁺, celles-ci ont été préparées par échanges ioniques successifs à partir de zéolithes Na⁺ : les zéolithes NaX et NaY sont placées sous agitation dans une solution aqueuse de KCl ou LiCl durant plusieurs heures ; les solutions sont ensuite filtrées, les zéolithes lavées et leurs niveaux d'échange dosés. L'étape d'échange est ainsi répétée jusqu'à obtenir un maximum de cations K⁺ ou Li⁺ insérés en lieu et place de Na⁺. Après trois échanges dans le cas de K⁺ l'échange est total avec Na⁺, après cinq échanges il est seulement partiel avec Li⁺. Dans le cas des zéolithes désaluminées DAY, un traitement thermique préalable à 450°C durant 3h est nécessaire afin de dégrader les cations NH₄⁺ présents à l'issue de leur synthèse en cations H⁺.

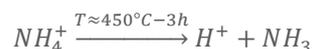


Tableau II-2 Compositions des zéolithes étudiées

Zéolithe	Structure	nSi/nAl	Cations échangeables	Chargement maximum mesuré en eau à 20°C et Patm		Volume microporeux (cm ³ /g)
				N(H ₂ O)/ u. c.	% (m _{H₂O} /m _{zéolithe sèche})	
NaA (4A)	LTA	1	Na ⁺	201	26,5	0,27
NaK-LSX	FAU	1	(Na _{0,7} K _{0,3}) ⁺	247	31,6	0,30
NaX (13X)		1,3	Na ⁺	237	32,0	0,35
KX			K ⁺	199	24,4	0,30
LiX			(Li _{0,87} Na _{0,13}) ⁺	148	21,9	0,25
NaY			Na ⁺	227	32,0	0,37
KY		2,4	K ⁺	203	26,7	0,30
LiY			(Li _{0,73} Na _{0,27}) ⁺	232	34,5	0,31
DAY (cbv712)		6	H ⁺	142	22,1	
DAY (cbv760)		30		110	17,2	

3.2.2. PROCEDURE

Les mesures des propriétés diélectriques ont été effectuées sur des poudres. Celles-ci ont été compactées dans un bloc de PTFE cylindrique sur une hauteur et un diamètre de 20 mm. Les mesures ont été réalisées sur des zéolithes partiellement hydratées à fortement hydratées. Pour cela, elles ont été préalablement déshydratées dans une étuve à 250°C pendant 12 h. Celles-ci ont été lentement refroidies à température ambiante avant toute mesure, dans un dessiccateur pour éviter toute ré-adsorption d'eau de l'atmosphère. Les niveaux d'hydratation des différents solides ont été mesurés par analyse thermogravimétrique (SDT de TA Instrument : 20°C/min jusqu'à 450°C sous courant d'azote sec 50 mL /min). Les compactations des poudres et les mesures diélectriques de ces poudres partiellement hydratées ont été réalisées sous courant d'azote sec et à température ambiante (20°C ± 1). La porosité intergrain de ces poudres compactées a été évaluée pour chaque mesure en utilisant la masse volumique apparente et les valeurs mesurées de microporosités. Des valeurs comparables autour de 0,55 comprises entre 0,5 et 0,6 ont été obtenues pour chaque lit de solide (annexe 2-2). Les mesures de propriétés diélectriques de lit sont alors bien comparables. Par la suite les poudres ont été progressivement hydratées à l'atmosphère à environ 20°C. Pour chaque niveau d'hydratation, une mesure des propriétés diélectriques est réalisée et parallèlement un échantillon prélevé pour analyse précise du taux d'humidité par analyse thermogravimétrique (ATG).

Les mesures de propriétés diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un système complet analyseur de réseau vectoriel (ARV), câble et sonde coaxiale commercialisée par Agilent sous les appellations PNA_L séries N5230A et du kit 85070E [11] avec sonde coaxiale à extrémité ouverte dite haute température. Le système est illustré en figure II-4.

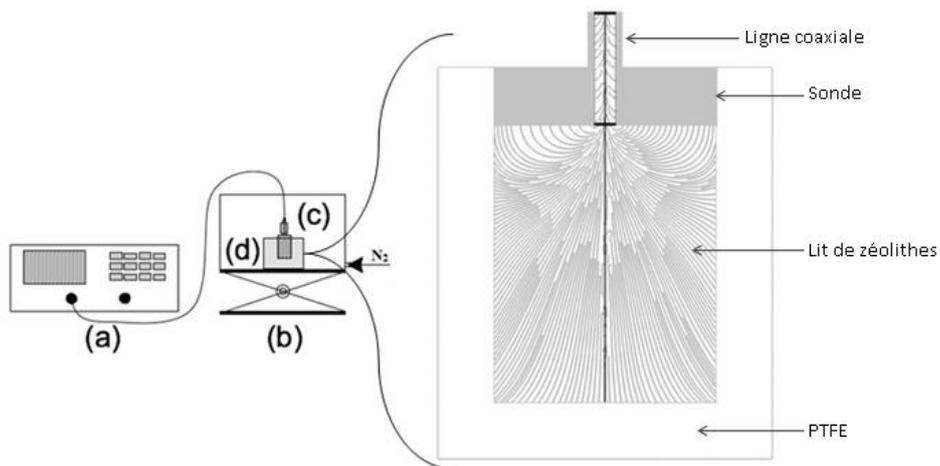


Figure II-4 Système de mesure des propriétés diélectriques de zéolithes : (a) analyseur de réseau vectoriel (b) boîte isolée sous courant inerte d'azote sur trépied mobile pour placement de l'échantillon (c) Sonde coaxiale à extrémité ouverte (d) cylindre de PTFE rempli de zéolithe, agrandissement de (c) + (d).

Les mesures de propriétés diélectriques ont été réalisées sur une bande de 500 MHz à 20 GHz. Une calibration à la température de mesure 20°C ±1 est effectuée avec de l'eau distillée dont les propriétés sont parfaitement connues et modélisée par un modèle de Debye sur la gamme de fréquences considérée. Les données de mesure sont acquises à l'aide du logiciel propriétaire fourni par Agilent qui calibre l'appareillage et

effectue ces mesures comme décrites précédemment. Ce logiciel permet donc par suite, pour chaque mesure, d'obtenir les parties réelles et imaginaires des permittivités relatives sur cette gamme de fréquences. Il est à noter que cette méthode est peu précise pour les très faibles facteurs de pertes ($\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon' < 0,05$), ce qui sera pris en compte par la suite dans l'interprétation des résultats.

3.2.3. RESULTATS

Pour chaque solide, les permittivités ont été mesurées pour différents niveaux d'hydratation, de 500 MHz à 20 GHz. Dans le cas de NaX et NaA, la représentation des parties réelles et imaginaires est disponibles figures 5 et 6. Ces deux zéolithes de familles structurales différentes sont des zéolithes à faible ratio Si/Al. On remarquera tout d'abord une augmentation des permittivités avec le niveau de chargement en eau : dans les deux exemples représentés ci-dessous et pour tous les cas étudiés pour une même température, les permittivités augmentent avec le nombre de molécules d'eau adsorbées.

A une teneur en eau fixée, la partie réelle de la permittivité décroît avec la fréquence. Au contraire, dans le cas de la partie imaginaire on observe plusieurs maximums. Dans le cas de NaA, deux pics apparaissent. Un seul est clairement visible dans le cas de NaX, aux alentours de 7 GHz comme pour NaA. Le deuxième pic pour NaA se trouve près de 2 GHz. Ces pics peuvent être assimilés à des relaxations, qui relatent les comportements des molécules présentes au sein des zéolithes comme notamment les molécules d'eau adsorbées. Dans ces interactions, un autre phénomène semble intervenir aux basses fréquences micro-ondes sur la partie imaginaire uniquement. Ce phénomène n'est qualitativement observable que pour NaX. Les plus fortes valeurs des pertes diélectriques obtenues aux basses fréquences sont probablement attribuables à un mécanisme de conductivité issu de sauts de cations et diffusion dans la structure [18–20].

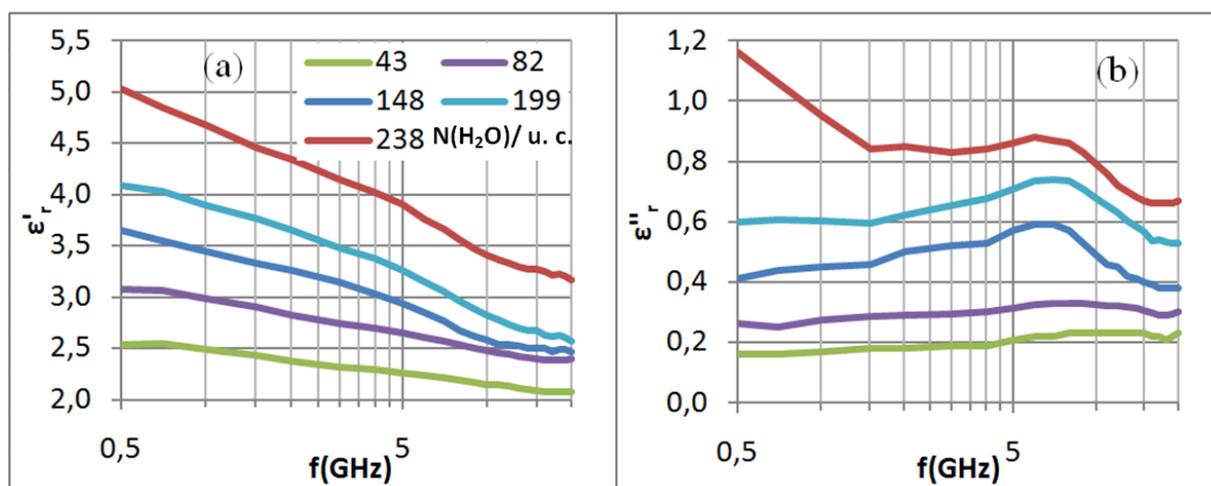


Figure II-5 Propriétés diélectriques relatives d'un lit compacté de NaX aux fréquences de 500 MHz à 20 GHz pour différentes teneur en eau ($N(H_2O)/u.c.$) : (a) partie réelle, (b) partie imaginaire.

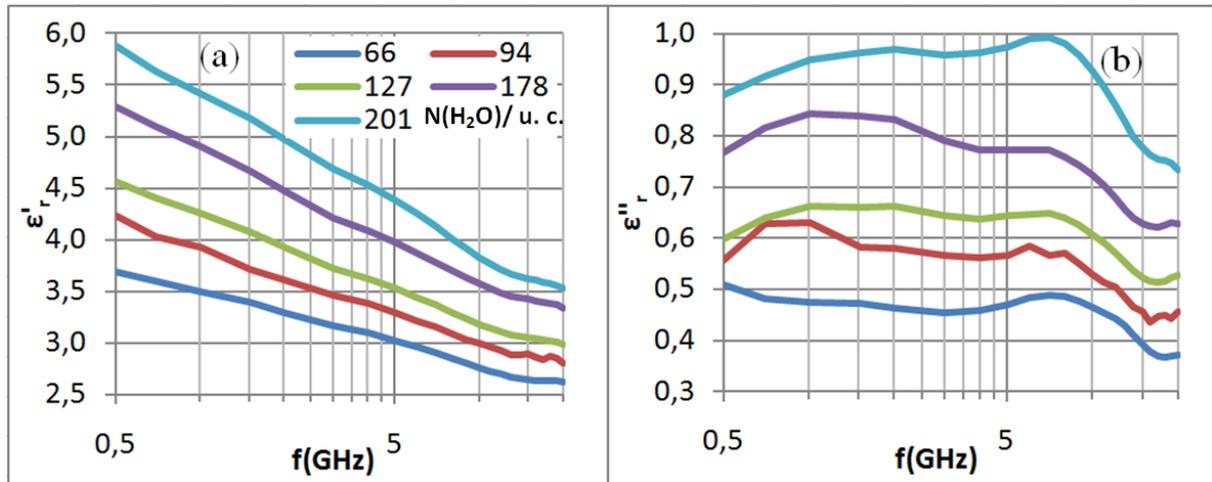


Figure II-6 Propriétés diélectriques relatives d'un lit compacté de NaA aux fréquences de 500 MHz à 20 GHz pour différentes teneurs en eau ($N(H_2O)/u. c.$) : (a) partie réelle (b) partie imaginaire.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des zéolithes sont disponibles en annexe 2-3. On notera que les valeurs mesurées mettent majoritairement en évidence des tangentes de pertes diélectriques supérieures ou égales à 0,05, mis à part dans le cas des solides DAY6, DAY30 et LiY aux faibles chargements en eau. Les domaines de validité des mesures pour chaque solide sont présentés dans le tableau II-3. Les Diagrammes d'Argand dans le cas des zéolithes fortement (figure II-7) ou faiblement (figure II-8) hydratées permettent d'avoir un aperçu d'ensemble des phénomènes d'interactions intervenant pour chaque zéolithe.

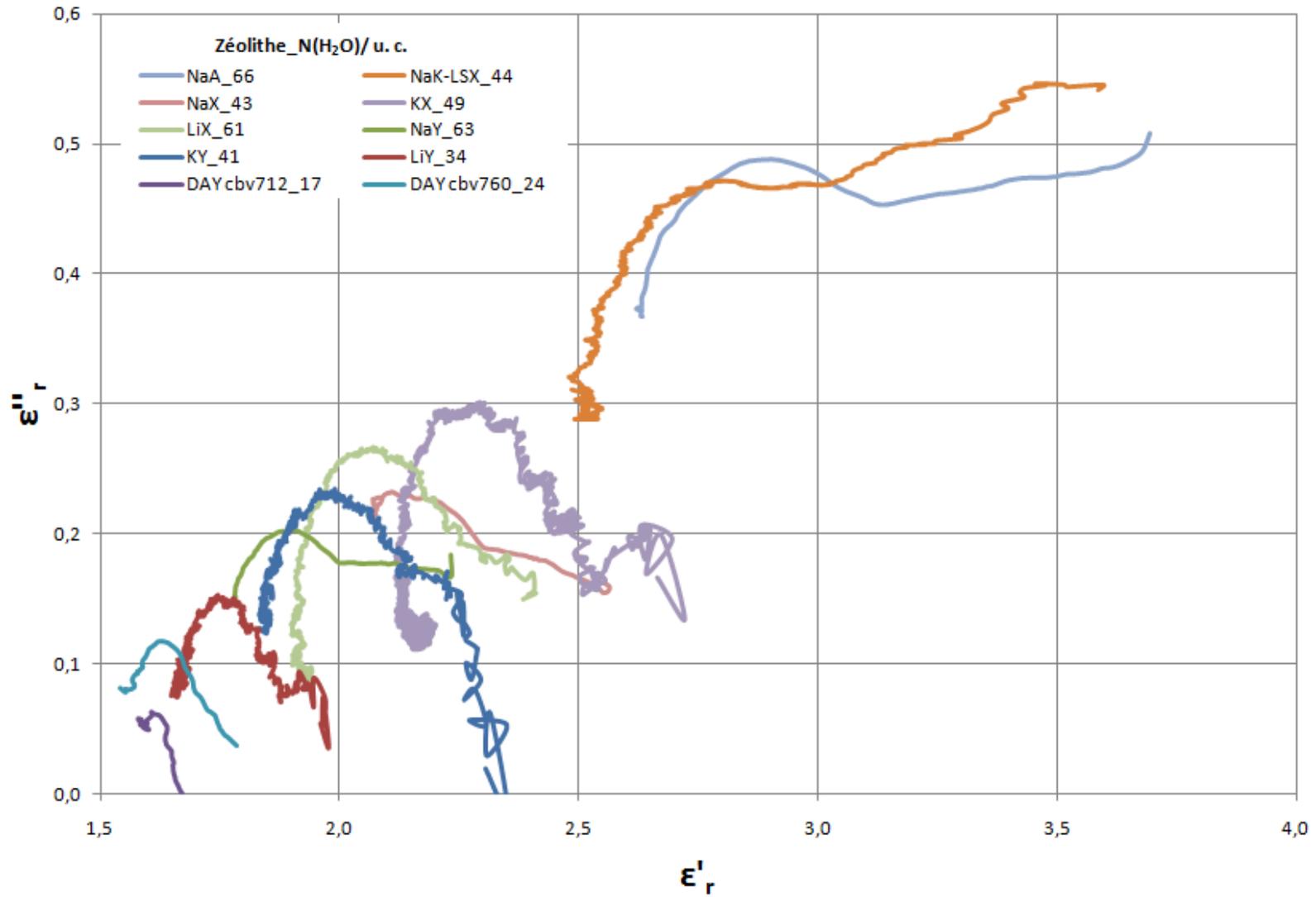


Figure II-7 Diagrammes d'Argand $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$, zéolites partiellement chargées en eau.

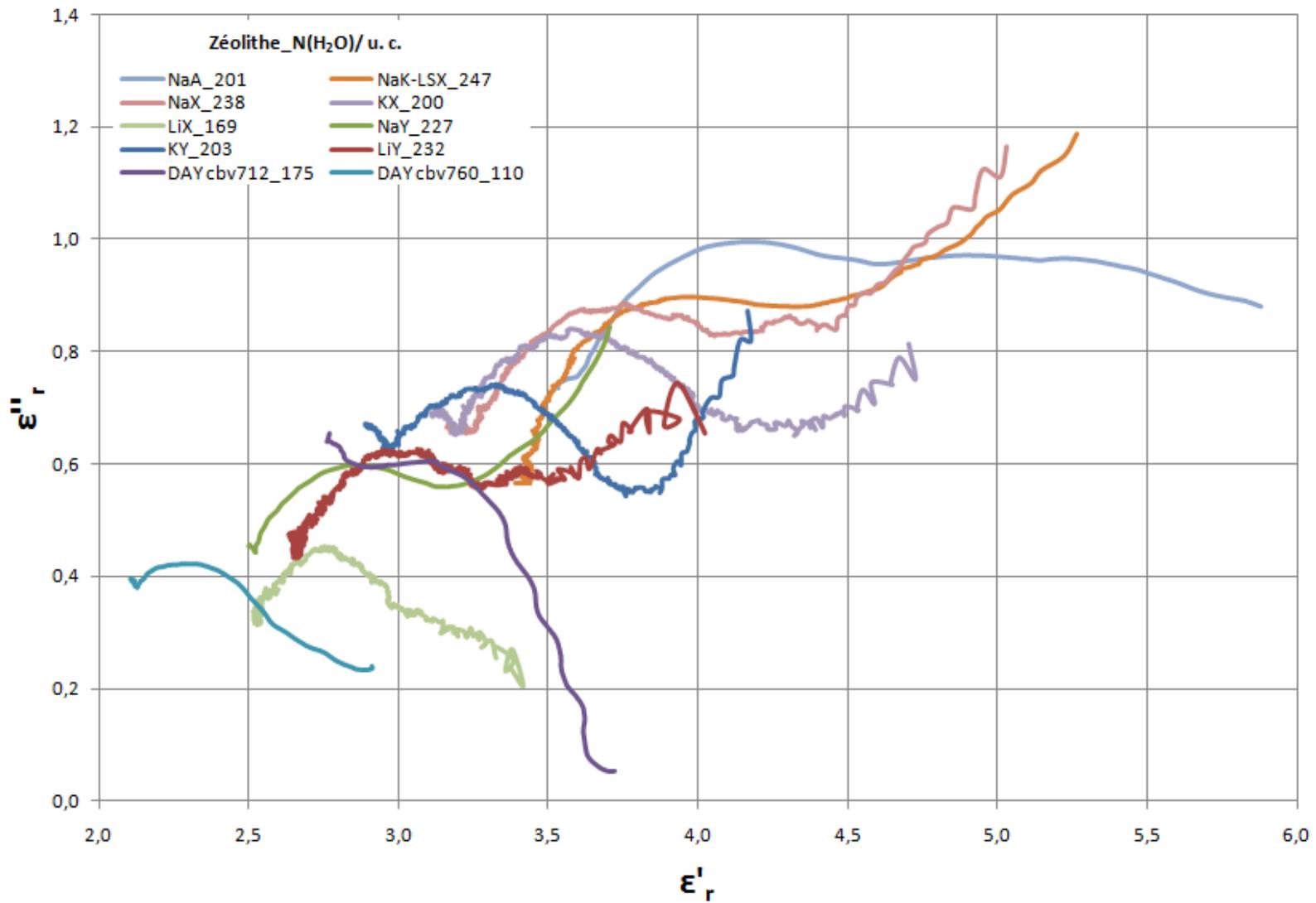


Figure II-8 Diagrammes d'Argand $\epsilon''_r=f(\epsilon'_r)$, zéolithes saturées en eau.

Tableau II-3 Domaines de validité des mesures de permittivités en sonde coaxiale ouverte

Zéolithes	Domaines (N(H ₂ O)/ u. c.)	
	invalidité	validité
NaA	-	66-201
NaK-LSX	-	44-247
NaX	-	43-238
KX	-	49-200
LiX	-	61-115
NaY	-	63-227
KY	≤41	65-203
LiY	≤34	71-232
DAY cbv712	≤17	41-175 sauf f < 1GHz
DAY cbv760	≤24	43-110

Pour toutes les zéolithes, il est possible de visualiser sur les diagrammes d'Argand au moins un demi-arc circulaire qui met en évidence l'existence de relaxation de Debye. Aux faibles chargements en eau, une à deux relaxations semblent apparaître. De même les zéolithes à haut ratio Si/Al, dites désaluminées, contrastent avec les zéolithes à faible ratio, c'est-à-dire au caractère plus ionique à cause un nombre plus important de cations échangeables. Les premières montrent de plus faibles pertes diélectriques que les secondes. Aux forts chargements en eau, les permittivités augmentent de manière significative, et il en va de même pour les pertes diélectriques. Dans le cas des zéolithes ioniques une très grande augmentation est observée spécialement aux basses fréquences micro-ondes excepté pour NaA et LiX. Il s'agit à proprement parler d'un phénomène de conductivité, absent chez les zéolithes désaluminées.

3.2.4. MODELISATION

La séparation des différents phénomènes de relaxation est nécessaire à la compréhension fondamentale des interactions onde-matières. Comme détaillé précédemment dans la partie bibliographique, les matériaux polaires simples tels que l'eau n'expriment qu'un phénomène de relaxation facilement modélisable à l'aide de la formulation de Debye décrite ci-dessous :

$$\begin{cases} \epsilon_r' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{cases} \quad \text{[II-16]}$$

avec $\tau = 1/2\pi f$ la constante de temps de relaxation. Dans le cas de NaA qui exhibe de manière apparente deux phénomènes de relaxations, l'une à basse fréquence 1-2 GHz et la seconde à plus haute fréquence 6-9 GHz, cette formulation ne peut suffire. De plus, aux hautes teneurs en eau, dans le cas spécifique des zéolithes ioniques un phénomène prononcé de conductivité est présent. L'utilisation d'un modèle de Debye étendu est donc nécessaire pour appréhender ces différents phénomènes. Ces modèles sont déjà largement utilisés notamment pour la représentation des permittivités de produits utilisés en calibration d'appareils de

mesure [14]. Le modèle suivant, intègre deux phénomènes de relaxations associées à une conductivité additionnelle sur les pertes diélectriques a été utilisé.

$$\begin{cases} \varepsilon_r' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1+\omega^2\tau_2^2} \\ \varepsilon_r'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} + \frac{\Delta\varepsilon_1\omega\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{\Delta\varepsilon_2\omega\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2} \end{cases} \quad \text{[II-17]}$$

avec $\tau_1(s)$ et $\tau_2(s)$ les temps de relaxation propres à chaque relaxation et $\sigma(S/m)$ la conductivité ionique additionnelle sur la partie imaginaire des permittivités.

L'ensemble des données acquises suite aux mesures en sonde coaxiale a été soumis à ce modèle. Ce traitement a été réalisé à l'aide de la Curve fitting toolbox disponible dans Matlab qui utilise une régression via les moindres carrés. Ce modèle a montré sa validité pour l'ensemble des données mesurées. Pour l'ensemble des zéolithes ioniques, deux termes de relaxation sont nécessaires pour la validité du modèle ainsi que la conductivité ionique même si celle-ci n'est pas clairement apparente sur les spectres comme dans le cas de NaA. Les paramètres du modèle ont été déterminés pour chaque courbe obtenue dans le domaine de validité de mesure. L'ensemble des paramètres optimum est regroupé en annexe 2-4. Dans le cas des niveaux de chargement en eau maximum et minimum, le tableau II-18 permet d'avoir un aperçu de leur évolution. L'incertitude de ce modèle sur la détermination des fréquences de relaxation est de ± 500 MHz. Le modèle montre une bonne correspondance avec les valeurs expérimentales pour les zéolithes à faible et intermédiaire ratio Si/Al. Dans le cas des zéolithes à haut ratio Si/Al, comme les zéolithes désaluminées DAY, aucune contribution de la conductivité ionique n'est nécessaire et une seule relaxation suffit à décrire les évolutions expérimentales.

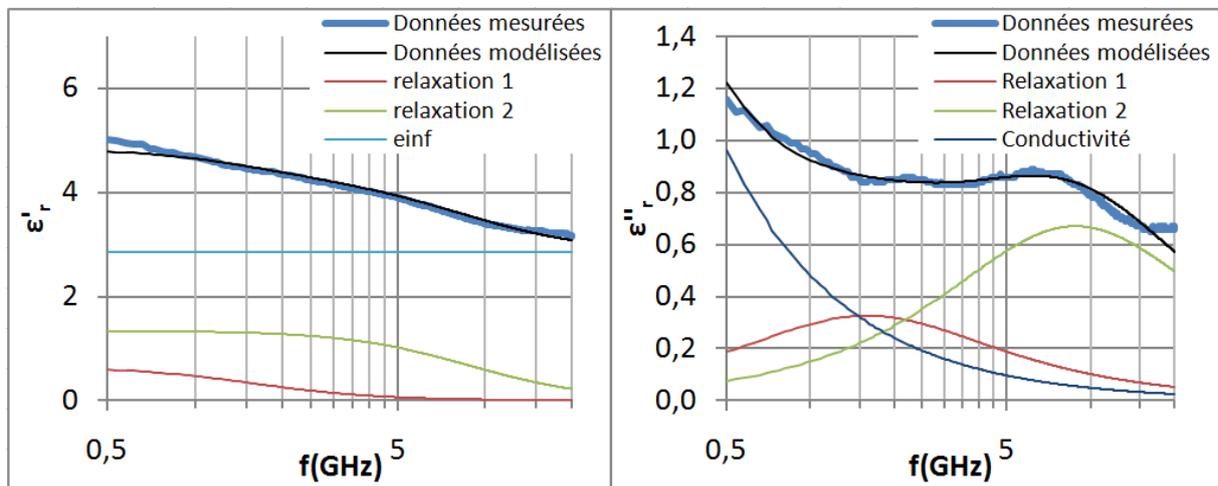


Figure II-9 Comparaison des données mesurées et modélisées, NaX 238 N(H₂O)/ u. c.

Tableau II-4 Paramètres optimaux pour les minimums et maximums de chargement en eau

Zéolithes	H ₂ O/ u. c.	σ (S/m)	$\Delta\epsilon_2$	$\Delta\epsilon_1$	f_2 (GHz)	f_1 (GHz)	ϵ_∞
NaA	66	8,74.10 ⁻³	0,78	0,48	9,36	1,45	2,41
	201	1,35.10 ⁻²	1,50	1,14	9,36	1,45	3,16
NaK-LSX	44	1,27.10 ⁻²	0,67	0,38	6,92	1,59	2,37
	247	2,79.10 ⁻²	1,31	0,61	6,92	1,59	3,10
NaX	43	3,86.10 ⁻³	0,49	0,21	11,5	1,12	2,15
	238	2,68.10 ⁻²	1,34	0,65	8,84	1,59	2,86
NaY	63	4,34.10 ⁻³	0,31	0,14	8,89	1,60	1,70
	227	2,00.10 ⁻²	0,94	0,37	8,79	1,60	2,27
KX	49	1,56.10 ⁻³	0,45	0,19	7,00	0,79	2,07
	200	1,22.10 ⁻²	1,44	0,63	8,85	0,88	2,99
KY	65	n. c.	0,44	0,24	6,92	1,07	1,84
	203	1,89.10 ⁻²	1,32	0,32	9,60	0,80	2,75
LiX	61	n. c.	0,48	0,14	4,34	0,76	1,87
	169	4,15.10 ⁻³	0,67	0,33	6,48	0,97	2,44
LiY	71	n. c.	0,40	?	4,32	?	1,73
	232	1,49.10 ⁻²	0,97	0,50	8,42	0,97	2,60
DAY cbv712	41	-	0,26	-	8,66	-	1,73
	142	-	1,09	-	12,2	-	2,21
DAY cbv760	43	-	0,36	0,14	9,89	1,04	1,56
	110	-	0,80	0,34	10,6	0,99	1,87

3.3. PHENOMENES REGISSANT LES INTERACTIONS ONDE-MATIERE

Les interactions onde-matière au niveau des zéolithes LTA et FAU semblent être clairement contrôlées par deux phénomènes coexistant dans le domaine des fréquences micro-ondes : les relaxations dipolaires, et la conductivité ionique. L'amplitude de ces deux phénomènes dépend des propriétés propres de chaque zéolithe.

3.3.1. EFFET DU NIVEAU D'HYDRATATION

Les zéolithes étudiées ont une grande ou faible affinité avec les molécules d'eau et donc en adsorbent plus ou moins. Les molécules d'eau sont connues pour interagir avec un champ électrique alternatif comme celui des micro-ondes via une polarisation rotationnelle. Le mécanisme de polarisation rotationnelle est directement corrélé à l'état physique des molécules d'eau. En phase gaz, le temps de relaxation des molécules est très court : les molécules d'eau sont dispersées, non-organisées et totalement libres dans leur rotation. En phase condensée, les molécules d'eau sont proches les unes des autres ; c'est-à-dire partiellement ou totalement coordonnées via des liaisons hydrogènes. En conséquence, pour l'eau liquide à 25 °C, le phénomène de relaxation apparaît aux alentours de 20 GHz, relaxation généralement appelée relaxation de l'eau libre [34]. Pour un état de l'eau plus organisé, c'est-à-dire cristallisée, la relaxation a lieu à des fréquences beaucoup plus basses [35]. Dans l'exemple de la glace de type V à -80 °C, la relaxation est visible aux alentours de 100 kHz [36]. Dans le cas des molécules d'eau à l'état adsorbé, on est en présence d'un état intermédiaire <liquide-glace>. La relaxation de l'eau adsorbées sur les zéolithes étudiées correspond à la seconde relaxation entre 4 et 12 GHz suivant la nature des interactions avec la zéolithe qui est fonction de la nature de la zéolithe et de son niveau d'hydratation. Cette fréquence de relaxation est à une valeur intermédiaire entre une eau cristallisée et libre, comme le laissait supposer la nature des interactions à l'état adsorbé : les interactions ont

principalement lieu : a) avec les cations échangeables, b) avec les charges négatives de la structure portées par les atomes d'oxygène et c) entre les molécules d'eau elle-même par notamment les liaisons hydrogènes.

Les zéolithes DAY (cbv712-760) montrent une relaxation principale aux alentours de 10 GHz (tableau II-4) attribuable aux molécules d'eau. Cette valeur chute vers 8 GHz pour les zéolithes à ratio Si/Al faible et intermédiaire, voir jusqu'à 4 GHz dans le cas des zéolithes échangées avec Li^+ . Dans les zéolithes désaluminées DAY étudiées, les cations sont de forme acide (H^+), des groupements hydroxydes sont présents entre les atomes d'oxygène de la structure et ces protons, ces groupements sont appelés acides de Bronsted (figure II-10 (b)) [37].

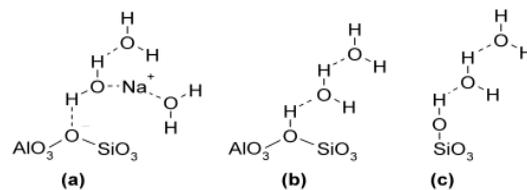


Figure II-10 Différents niveaux d'adsorption des molécules d'eau : (a) sites cationiques (b) Sites acides de Bronsted (c) groupes silanols libres.

Ces liaisons hydroxydes sont des liaisons covalentes fortes. Seule une faible interaction électrostatique les superpose et il en résulte des faibles interactions avec les molécules d'eau adsorbées limitées à de faibles liaisons hydrogènes. De plus, le nombre de cations dans ces zéolithes est faible. Au contraire dans le cas, des cations alcalins des interactions électrostatiques fortes existent entre les atomes d'oxygène de la structure, les cations échangeables et les molécules d'eau (figure II-10 (a)). Dans le cas des zéolithes alcalines non désaluminées dont par conséquent le nombre de cations est important, les molécules d'eau ne sont pas libres dans leur oscillation.

Selon les sites d'adsorption des molécules d'eau, l'effet est plus ou moins significatif sur leurs libertés d'oscillation. Les figures 11 (a, b, c) permettent d'observer l'évolution de la fréquence de relaxation f_2 avec le niveau de chargement en eau des zéolithes, les différentes évolutions peuvent être corrélées à la nature des zéolithes.

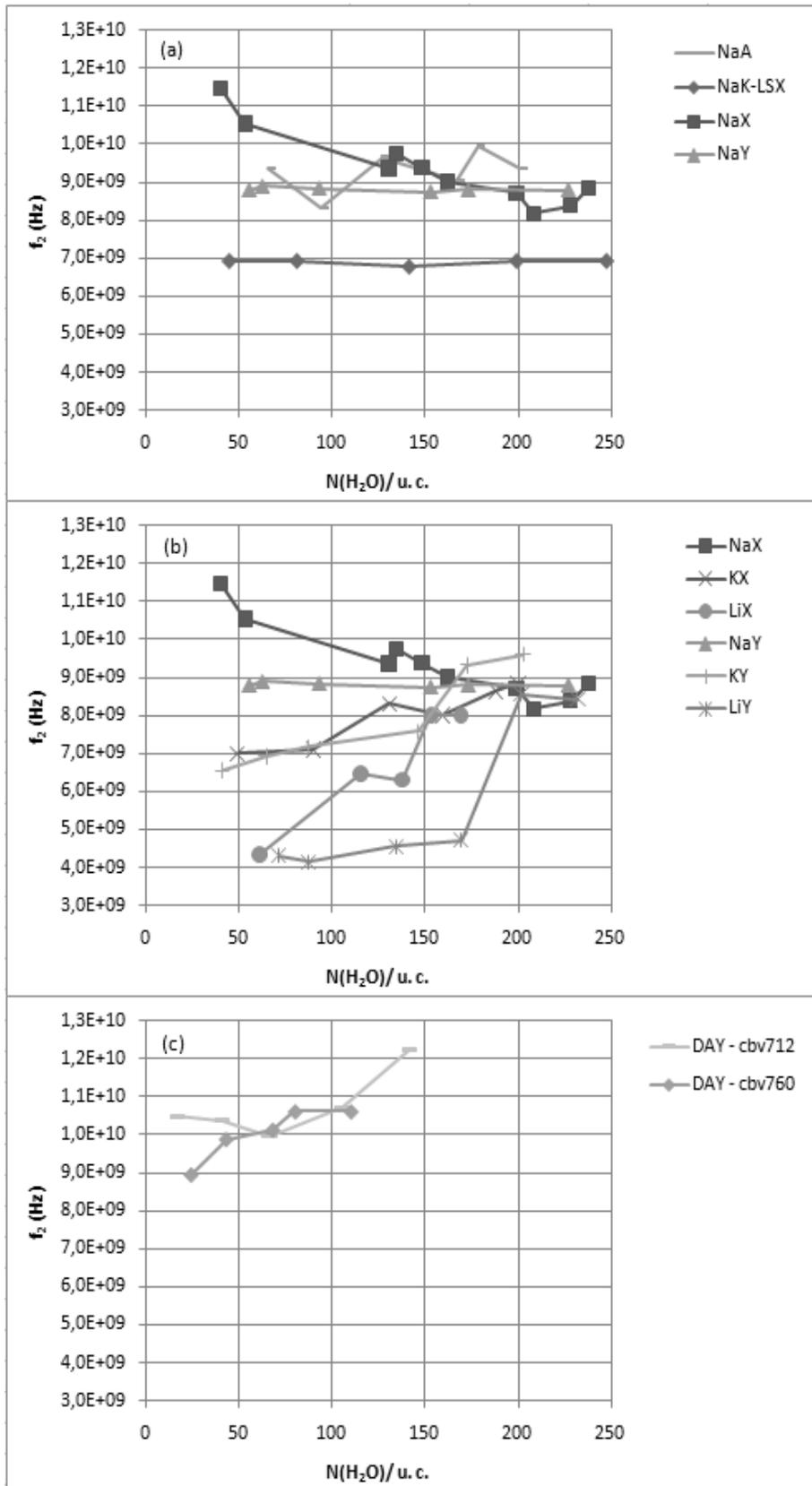


Figure II-11 évolution de la fréquence de relaxation f_2 avec le niveau d'hydratation

Dans le cas de NaX (figure II-11(a), (b)), la fréquence de relaxation est proche de 12 GHz aux faibles chargements en eau et décroît avec son augmentation. Cette observation semble indiquer que plus NaX est hydratée, plus grande sont les interactions de la structure avec les molécules d'eau. KX, KY montrent une légère augmentation de cette fréquence, forte dans le cas de LiX et LiY avec ce même niveau de chargement en eau. Au contraire, NaK-LSX, NaY et NaA ne montrent aucune influence de ce niveau sur la fréquence de relaxation. Ces observations sont bien sûr limitées à notre domaine d'étude.

L'évolution de la fréquence de résonance f_2 peut être attribuée au nombre et à la répartition des cations dans les zéolithes. Dans le cas des zéolithes Y (NaY, KY et LiY) les cations sont répartis uniquement entre les sites I/I' et II/II' (tableau II-5, figure II-12). Les sites I sont localisés dans le prisme hexagonal connectant les cages sodalites. Les SI' sont situés à l'intérieur des cages sodalites qui font face aux SI. Les sites SII sont quant à eux en frontière des supercages et unités sodalites.

Dans le cas particulier de NaY, la répartition des molécules d'eau au niveau des différents sites cationiques a été mesurée expérimentalement [38] et simulée [1], [39] et montre que les cinquante premières molécules d'eau tendent à solvater les cations présents en SII. C'est-à-dire à un niveau de 1,5 H₂O/ u. c., qui correspond à nos premières mesures. Par la suite une redistribution des cations a lieu entre les sites I et I'. Les cations Na⁺ se déplacent progressivement des SI en SI' au fur et à mesure de l'occupation des cages sodalites par les molécules d'eau. Les molécules d'eau sont alors adsorbées en SI' où les forces d'interactions avec la structure sont plus élevées qu'en SII. Dans le même temps, l'adsorption de l'eau continue en SII grâce à des interactions H₂O-H₂O, de plus faible énergie. De l'association de ces mécanismes d'adsorption résulte une stabilité de l'énergie moyenne d'interaction entre la zéolithe et les molécules d'eau et il en va de paire de la fréquence de relaxation f_2 . Cette évolution de fréquence peut être facilement rapprochée de celle de l'autodiffusion des molécules d'eau dans la structure qui reflète une valeur constante [40] jusqu'à 230 H₂O/u. c.

Pour NaA, les molécules d'eau coordonnent les cations situés en SII puis vient le tour des cations en SIII [27], sans redistribution particulière des cations [41]. Le coefficient d'autodiffusion des molécules d'eau dans NaA se révèle constant entre 70 et 220 N(H₂O)/ u. c. avec une décroissance aux hautes teneurs en eau due à la petite taille de cette structure de zéolithe qui limite alors par bouchon leur diffusion [42]. La fréquence de relaxation f_2 a le même comportement, constant vers 9,5 GHz.

A la différence de NaY, NaX une zéolithe faujasite dispose de cations également en SIII. Aux faibles teneurs en eau dans le cas de cette zéolithe les molécules d'eau sont difficilement contraintes dans leur alignement avec le champ électrique comme semble montrer la haute fréquence f_2 12 GHz. Les cations SIII qui sont présents en bordure des supercages sont faiblement fixés à la structure et ont donc une mobilité importante. Ils interagissent avec les premières molécules d'eau adsorbées [39]. L'énergie potentielle SIII-eau est très faible ce qui suppose une très grande force d'interaction. On peut supposer que les cations en SIII et les molécules d'eau créent une entité à part entière disposant d'un moment dipolaire et qui peut donc par suite être influencé directement par le champ électrique d'une manière très aisée du fait de la mobilité des cations en SIII. Par suite lorsque chaque cation SIII est solvaté par une molécule d'eau, l'adsorption commence au

niveau des autres sites cationiques de plus haute énergie SII et SI'. Les molécules d'eau adsorbées en SII peuvent également interagir avec les cations en SIII du fait de leur proximité, elles sont alors d'autant plus stabilisées. Aux forts chargements en eau les cations présents en SIII migrent dans les sites appelés J situés au centre des supercages. Cette migration a pour effet d'augmenter la stabilisation des molécules d'eau en créant des interactions cation-eau dans la supercage en remplacement des interactions eau-eau par liaisons hydrogènes plus faible comme dans le cas de NaY [40]. Au cours du chargement en eau de NaX, les molécules d'eau deviennent donc de plus en plus stabilisées et liées à la structure de la zéolithe, confinées dans les cages sodalites. Leur capacité de rotation est donc très fortement diminuée. Leur fréquence de relaxation décroît progressivement vers 8-9 GHz, tout comme de la même manière leur coefficient d'autodiffusion [40].

Tableau II-5 Répartition théorique des cations entre sites [43]

Zéolithes	Nombre de cations (/u. c.)	Localisations	
		SI/I' et SII/II'	SIII/III' et autres
NaA	96	64Na ⁺	32Na ⁺
NaK-LSX		64(NaK) ⁺	32(NaK) ⁺
NaX	83,5	64Na ⁺	19,5Na ⁺
KX		64K ⁺	19,5K ⁺
LiX		64Li ⁺	9Li ⁺ 11Na ⁺
NaY	56,5	56,5Na ⁺	
KY		56,5K ⁺	
LiY		41Li ⁺ 15Na ⁺	
DAY cbv712	25	25H ⁺	
DAY cbv760	6,8	6,8H ⁺	

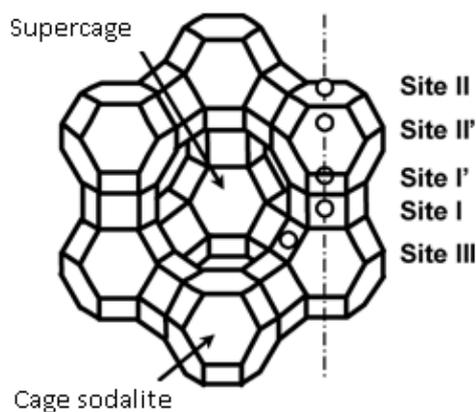


Figure II-12 localisations des principaux sites cationiques FAU [38]

Les zéolithes échangées par Li⁺ (figure II-11(b)) montrent des interactions plus importantes avec les molécules d'eau. Les fréquences de relaxation aux faibles niveaux d'hydratation se situent aux alentours de 4 GHz. Ces observations peuvent être corrélées à des mesures effectuées en désorption à température programmée (DTP) qui montrent des énergies d'interaction cation-H₂O, très fortes dans le cas de Li⁺. Ces

interactions semblent donc limiter de façon considérable la mobilité de l'eau sous l'action du champ électrique par rapport aux autres cations. L'augmentation du niveau d'hydratation amène cette fréquence vers 8 GHz.

Les zéolithes KX et KY (figure II-11(b)), se trouvent sur un niveau intermédiaire, celles-ci disposent de cations potassium K^+ . Leur taille et il s'ensuit leur polarisabilité est plus grande que les cations précédents Li^+ et Na^+ . Les molécules d'eau se trouvent donc moins contraintes par les interactions électrostatiques K^+-H_2O . Cependant, l'occupation stérique de ces cations dans la structure cristalline est très importante dans la structure cristalline de la zéolithe. Ces cations contraignent donc stériquement la rotation des molécules d'eau. Cette contrainte est intermédiaire entre celles imposées par Li et Na comme le signifie la fréquence de relaxation à 7 GHz aux faibles teneurs en eau. Celles-ci convergent de façon identique vers 9 GHz aux hauts niveaux d'hydratations.

Concernant enfin la dernière zéolithe ionique NaK-LSX (figure II-11(a)), l'augmentation du nombre de cations et la présence de Na^+ et K^+ parmi ceux-ci semble limiter la fréquence de relaxation des molécules d'eau vers 7 GHz. Les cations K^+ ont la plus grande polarisabilité et se situent en SIII de par leur taille conséquente par rapport à Na^+ . L'importance du nombre de ces cations et leur taille dans une structure de zéolithe FAU qui reste inchangée par rapport à NaX et NaY mène à une contrainte importante sur la rotation des molécules d'eau. Une fréquence de relaxation observée inférieure peut donc s'expliquer par rapport aux solides précédemment évoqués. Le niveau d'hydratation ne modifie pas cette valeur. Le nombre de cations semble être l'unique source de contrôle de la fréquence de relaxation des molécules d'eau.

Les zéolithes désaluminées, quant à elles, voient leur fréquence de relaxation des molécules d'eau croître avec le niveau de chargement en eau. Dans le cas de cbv712, f_2 passe de 10 à 12 GHz (figure II-11 (c)). Ces zéolithes n'ont pas une quantité suffisante de cations pour que ceux-ci interviennent de façon conséquente dans la stabilisation des molécules d'eau. Les premières molécules d'eau s'y adsorbent via les sites acides de Bronsted ou les groupements silanols libres. Les molécules d'eau se stabilisent ensuite communément par des liaisons hydrogènes. La liberté moyenne de rotation des molécules sur les DAYs croît donc avec le chargement en eau.

Dans le cas, des zéolithes ioniques, les cations interviennent au cours d'un autre mécanisme qui entraîne des pertes diélectriques : la conductivité ionique.

3.3.2. EFFET DES CATIONS

3.3.2.1. CONDUCTIVITE IONIQUE

Un phénomène de conductivité doit être pris en compte aux basses fréquences micro-ondes comme peuvent le montrer de façon qualitative les diagrammes d'Argand figures 7 et 8, et les modélisations des permittivités en fréquence des zéolithes à ratio Si/Al faibles (NaK-LSX, NaA) et intermédiaires (NaX, NaY, KX, KY, LiX et LiY). Ce phénomène, appelé conductivité ionique, participe à une augmentation importante des pertes diélectriques à ces niveaux de fréquence. Ces zéolithes disposent de cations alcalins (K^+ , Na^+ ou/et Li^+) de 59 à 92/ u. c. Dans le cas des zéolithes DAYs, leur nombre est trop faible pour créer un effet. De plus, leur

nature acide (H^+) rend leurs interactions avec les molécules adsorbées faibles et limite leur mobilité par des liaisons plus fortes, quasi covalentes, avec les oxygènes de la structure contrairement aux cations alcalins fixés par des interactions électrostatiques.

L'augmentation des pertes diélectriques aux faibles fréquences micro-ondes est amplifiée avec le chargement en eau. L'hydratation des zéolithes semble en fait entraîner un mécanisme de solvation des cations [44]. Cette solvation améliore leur mobilité et augmente le phénomène de conductivité ionique (figure II-13). L'influence des cations sur la conductivité dépend de leur quantité, leur niveau de solvation et leur nature.

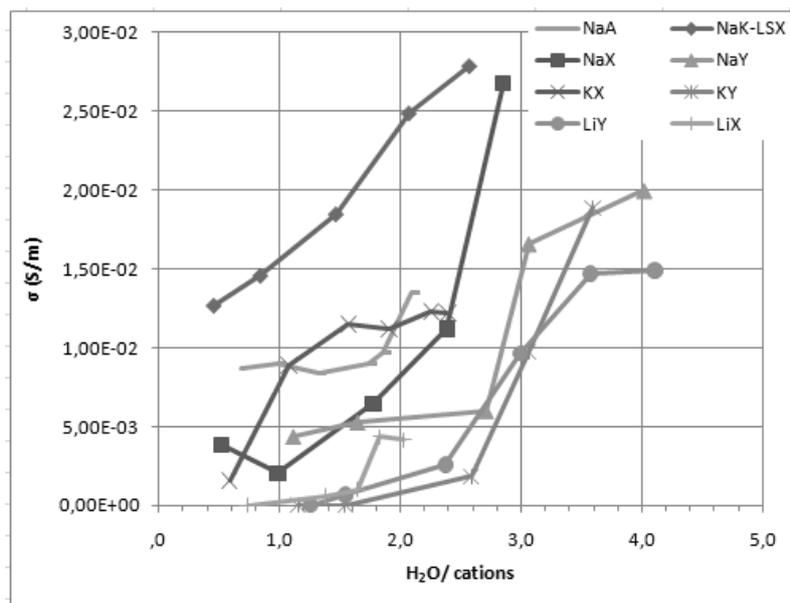


Figure II-13 Evolution de la conductivité ionique avec le niveau de solvation

Aux faibles niveaux d'hydratation, la conductivité ionique est directement reliée aux nombres de cations pour une même structure de zéolithe et même nature de cations (σ : NaK-LSX >> NaX \geq NaY), (KX > KY), (LiX > LiY).

On remarquera que la nature des cations influe également de manière importante. Les zéolithes contenant des cations K^+ ont en général une évolution progressive du phénomène de conductivité avec l'hydratation. Au contraire les zéolithes Na et Li, montrent une augmentation brutale de la croissance de la conductivité entre 2 et 3 molécules d'eau par cation. De plus, celle-ci semble également dépendre de la localisation des cations. Dans le cas des zéolithes Y qui ne contiennent que des cations en I/I' et II/II', l'augmentation brusque de conductivité a lieu vers 2,7 à 3 H₂O par cation. Cette valeur est similaire à celle de la solvation primaire en solution aqueuse des cations Na⁺ [33–35], [45]. La solvation primaire définit le nombre de molécules de solvant, l'eau dans le cas présent, qui sont fortement directement liées à l'ion par des interactions électrostatiques. Elles perdent leur liberté de mouvement autonome et sont considérées dans leur ensemble avec l'ion comme une entité propre.

Au contraire des cations statiques, qui nécessitent une solvatation pour devenir mobile, d'autres ne requièrent pas cette solvatation les SIII dans le cas des zéolithes FAU, SII et SIII pour les LTA. En effet, ces cations sont plus faiblement fixés à la structure et la simple action du champ électrique permet de créer une conductivité ionique. Cette observation confirme les résultats des études réalisées sur le chauffage micro-ondes de zéolithes déshydratées LTA : elles concluent à une augmentation des propriétés diélectriques avec la teneur en eau et plus forte dans le cas de zéolithes disposant de cations SIII [26], dû à leur mobilité accrue. Les zéolithes FAU disposant de cations en SIII et de type potassium K^+ (KX, NaK-LSX), ne montrent pas de rupture brutale dans l'évolution de leur conductivité. Les cations potassium, de par leur grande taille, ont une polarisabilité moins importante qui leur confère une fixation plus faible à la structure. Leur solvatation primaire est beaucoup plus faible (en 0 et 1 molécule d'eau par cation [34]). Au contraire, les cations Li^+ sont plus fortement fixés à la structure, leur nombre de solvatations primaire est plus important en solution aqueuse qu'il ne l'est pour les autres cations. Dans le cas de LiY , l'augmentation brutale de conductivité a lieu vers une valeur équivalente à NaY . Il est difficile de se prononcer pour le cas de LiX où l'échange ionique a causé une déstructuration de la zéolithe qui l'empêche d'atteindre un niveau d'hydratation susceptible d'amplifier la conductivité.

3.3.2.2. POLARISATION INTERFACIALE

Un autre effet de la présence de cations sur les pertes diélectriques semble être une relaxation de charge à la fréquence micro-ondes moyennes d'environ 1 GHz. C'est un phénomène assez connu, appelé polarisation spatiale de charges [46], et qui se produit lors de la séparation de particules chargées négativement et positivement sous l'action d'un champ électrique dans le matériau ou aux interfaces de celui-ci. Dans le cas des zéolithes, les particules chargées positivement sont les cations échangeables, et celles négatives les oxygènes de la structure. La relaxation observée peut être assimilée à une accumulation de charges dans les espaces intercrystallins créés par le compactage (c'est-à-dire l'accumulation de cations aux interfaces solide/air). La différence importante entre les propriétés diélectriques de ces deux milieux crée une polarisation électrique. Il s'en suit un mécanisme de charge et décharge avec l'oscillation du champ électrique créant ainsi une conversion d'une partie de l'énergie électromagnétique en chaleur. Ce phénomène a été observé de nombreuses fois sur les alumines activées polycristallines composées d'impuretés cationiques où le phénomène de relaxation se produit vers 1 GHz [22], [47]. La polarisation interfaciale a également été prouvée sur des zéolithes 4A dispersées dans une huile silicone [48].

3.3.3. POLARISATION DES GROUPEMENTS SILANOL

Si maintenant l'on souhaite identifier la cause de la polarisation présente chez les zéolithes désaluminées et particulièrement dans le cas de la $cbv760$, un rappel de sa composition doit être fait. En effet, il ne peut s'agir dans ce cas d'un processus propre aux cations entrant dans sa composition. Leur nombre est très faible et les liaisons quasi covalentes qui les lient aux oxygènes de la structure empêchent toute polarisation interfaciale. Si on s'intéresse à la zéolithe $cbv712$, on notera qu'une seule relaxation Debye suffit à sa modélisation et concerne les molécules d'eau adsorbées à sa surface. La seule différence notable entre les $cbv760$ et 712 tient du fait de leur ratio Si/Al , c'est-à-dire leur niveau de désaluminisation. Cette désaluminisation

est généralement réalisée artificiellement par des traitements acides. Ces traitements sont partiellement destructifs pour la structure cristalline des zéolithes. Ceux-ci ont tendance à créer des lacunes dans la structure et résulte la création d'espaces mésoporeux où les atomes d'oxygène se retrouvent liés à un atome d'hydrogène en lieu et place d'atomes d'aluminium. Ces groupements hydroxydes sont appelés groupements silanol (figure II-10(c)). Ils diffèrent des sites de Bronsted par la covalence de la liaison et par une acidité moindre. Plus la désalumination de la zéolithe est importante, plus la probabilité d'être en présence de groupement silanol l'est. La relaxation détectée dans le cas de cbv760 (Si/Al=30) peut être attribuée à une polarisation rotationnelle des groupements Si-OH auxquels viennent se lier des molécules d'eau par liaison hydrogène. Des organisations spécifiques de type cluster peuvent alors vraisemblablement se créer [49]. Ces organisations sont équivalentes à celles rencontrées dans les glaces cristallisées pour lesquelles également la relaxation a lieu aux alentours de 1 GHz.

3.4. CONCLUSIONS

L'ensemble de cette étude des interactions onde-matière a permis de prouver la présence de trois phénomènes majeurs d'interaction dans le cas des zéolithes FAU et LTA avec les micro-ondes. Deux processus de relaxation et un de conductivité existent. La première des relaxations est causée par la polarisation rotationnelle des molécules d'eau adsorbées dont la relaxation est plus ou moins contrainte par la structure de la zéolithe et les cations environnants. Cette relaxation est plus communément observée vers 8 GHz. Bien qu'elle puisse être proche de 4 GHz pour les zéolithes Li et 9,5 GHz pour NaA, le haut niveau d'hydratation rassemble la relaxation vers 8 - 9 GHz excepté dans le cas des zéolithes désaluminées. Leur fréquence de relaxation étant croissante on peut supposer qu'elle atteint rapidement celle de l'eau libre à très fort chargement artificiel en eau, du fait du peu de lien entre les molécules et la structure de la zéolithe. Plus grandes sont les interactions avec la structure, plus faible est la fréquence de relaxation. La localisation des cations est très influente sur la fréquence de relaxation des zéolithes comme on a pu spécialement le voir dans le cas de NaX où le chargement en eau modifie l'organisation des cations dans la structure et fait varier leurs interactions avec la structure. Il en résulte une décroissance de la fréquence de relaxation de l'eau adsorbées alors que l'on aurait pu supposer sa croissance par création d'eau libre facilement influençable par le champ électrique. Dans le cas des échanges ioniques des cations Na^+ par des cations Li^+ et K^+ , le changement de cation a une influence notable sur les interactions avec les molécules d'eau. Les cations Li^+ , plus fortement liés à la structure de par leur petite taille [50], contraignent d'autant plus le mouvement des molécules d'eau et conduisent à une fréquence de relaxation plus faible (4 GHz). Dans le cas de l'échange avec K^+ , peu de différence est observée au niveau de la fréquence de relaxation de l'eau. K^+ est certes moins fixé à la structure, mais sa large taille contraint d'autant plus le mouvement de l'ensemble $\text{H}_2\text{O}-\text{K}^+$ dans les canaux de zéolithe. En conclusion, pour les zéolithes ioniques en général la nature des cations contrôle aux basses teneurs en eau la fréquence de relaxation. A saturation en eau, au contraire les molécules d'eau imposent cette fréquence exceptée dans le cas d'une saturation en cations (NaK-LSX). Le second processus de relaxation est lui minoritaire et fait intervenir les cations ou les silanols suivant la nature de la zéolithe.

Le troisième phénomène observé, la conductivité ionique, est la cause directe du déplacement des cations dans la structure aux faibles fréquences micro-ondes. Nous avons pu observer qu'il s'agit d'une propriété importante des zéolithes ioniques et particulièrement celles qui disposent de cations SIII pour les FAU. La solvation engendrée par l'adsorption de molécules d'eau joue un rôle important sur l'augmentation de la conductivité, spécialement entre 2 à 3 molécules d'eau par cations. Dans le cas des cations Na^+ , ce nombre est proche de la valeur de solvation primaire en solution. C'est un phénomène particulièrement important à prendre en compte dans le choix des zéolithes rentrant dans une application de chauffage sous micro-ondes. En effet, la conductivité ionique apporte une contribution non négligeable aux pertes diélectriques à 2,45 GHz, pour les zéolithes. Cette contribution a, de plus, tendance à s'amplifier avec une élévation de la température. Cette évolution est souvent la source d'emballements thermiques lors de chauffages micro-ondes [1].

Cette étude a donc permis une meilleure compréhension des interactions onde-matière pouvant exister au niveau des zéolithes. Celle-ci a été réalisée sur des zéolithes purement microcristallines à l'échelle micrométrique. Ces zéolithes pures ne sont pas employées dans les procédés industriels d'adsorption de gaz. Au contraire, des zéolithes diluées par un liant et mises en forme l'échelle du millimètre sont employées. Une étude des permittivités sur de telles zéolithes mise en forme est donc nécessaire pour pouvoir dimensionner une installation. Une étude en température est également primordiale pour juger de l'évolution de certains phénomènes comme la conductivité. Celle-ci n'est pas réalisable avec la technologie de sonde coaxiale. Aussi, dans la seconde partie de cette étude des propriétés diélectriques, le dimensionnement et la construction d'un système de mesure en cavité résonante ont été réalisés.

4. EVOLUTION DES PERMITTIVITES DIELECTRIQUES AVEC LA TEMPERATURE A 2.45 GHZ

Les résultats obtenus précédemment sur une large bande de fréquences ont mis en évidence différents phénomènes d'interactions onde-matière. L'évolution indépendante de ces interactions typiques des micro-ondes est globalement décrite dans la littérature [1]. Cependant, l'effet de ces contributions multiples dans les matériaux complexes tels que les zéolithes n'est pas directement calculable théoriquement avec une évolution de température de façon précise. Aussi une étude à 2,45 GHz a été entreprise pour déterminer les valeurs des permittivités complexes entre la température ambiante et des hautes températures pour différentes zéolithes mises en forme. Le banc et la procédure de mesure développés seront décrits puis les données présentées. Enfin, la corrélation de l'évolution des phénomènes physiques aux mesures de permittivités permettra d'appréhender au mieux l'application au procédé de désorption.

4.1. METHODE EXPERIMENTALE

4.1.1. BANC DE MESURE

4.1.1.1. DIMENSIONNEMENT DE LA CAVITE RESONNANTE

La cavité résonante utilisée pour les mesures a été développée pour résoner à une fréquence de 2,45 GHz. Une portion de guide d'onde rectangulaire a été choisie pour réaliser cette cavité. A savoir une portion standard de guide WR340 ($a=3,4$ pouces= $86,36\text{mm}$, $b=a/2=43,18\text{mm}$) qui permet la propagation d'une onde à

cette fréquence. La fréquence de coupure d'un tel guide dans lequel une onde TE₁₀ peut se propager se calcule comme :

$$f_c = \frac{c}{\lambda_c} = \frac{3 \cdot 10^8}{2a} = 1,74 \text{ GHz} \quad [\text{II-18}]$$

La propagation d'une onde dans un guide est la somme d'une propagation longitudinale (selon x) et transversale (selon y : longueur a du guide). Le facteur limitant cette propagation est donc la longueur « a » du guide sur laquelle est imposée l'existence d'un minimum et d'un maximum d'onde, soit une demi-longueur d'onde au minimum.

Une onde de fréquence supérieure 1,74 GHz peut se propager dans ce guide. La longueur d'onde de propagation guidée λ_g à 2,45 GHz dans ce même mode est de :

$$\lambda_g = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} = 173,4 \text{ mm} \quad [\text{II-19}]$$

Afin d'obtenir une résonance faiblement atténuée, le nombre de demi-longueurs d'onde contenues sur la longueur du guide doit être un nombre entier. De plus, plus grand est le volume de la cavité, plus grande est la précision possible sur les diélectriques à très faibles pertes grâce à un rapport de volume cavité sur le volume de l'échantillon plus important, (la précision est également supérieure sur le facteur de qualité). Une longueur de cavité importante a été choisie, à savoir un minimum de cinq demi-longueurs d'onde (≈ 440 mm). Cette longueur est ajustable sur 130mm, millimètre par millimètre au moyen d'un piston d'accord terminant le guide. Le guide est constitué à mi-longueur d'une cheminée d'introduction d'échantillon fournie par SAIREM qui limite toute perte d'onde tant qu'elle est remplie d'un diélectrique isolant (air). Elle permet également la conservation du mode TE₁₀ dans le guide (figure II-15).

Pour maximiser la résonance au sein de la cavité un iris est disposé au niveau de l'entrée des ondes. Sa dimension estimée a été obtenue à l'aide d'une modélisation en éléments finis de la propagation de l'onde dans le guide avec l'objectif de maximiser l'énergie accumulée dans la cavité (figure II-14).

$$W = W_e + W_m = \frac{1}{2} \int_{V_c} E \times D \, dV + \frac{1}{2} \int_{V_c} B \times H \, dV \quad [\text{II-20}]$$

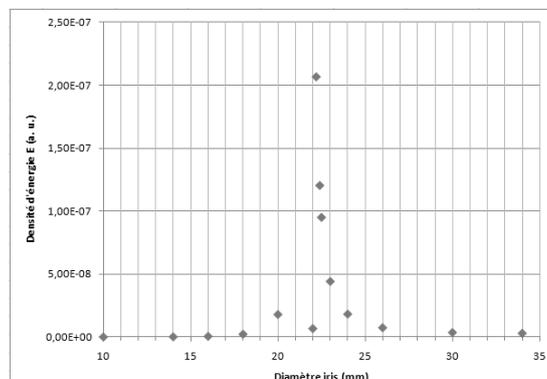


Figure II-14 évolution de la densité d'énergie accumulée selon le diamètre de l'iris

Un diamètre optimum de 22,2 mm est prédit par modélisation. L'iris a été taillé dans une plaque aluminium, excellent conducteur électrique et travaillé manuellement à une dimension de 25,2 mm de diamètre cause de la courbure de la plaque de faible épaisseur (0,5mm). Cette dimension permet d'obtenir une excellente résonance dans la cavité. Les micro-ondes sont émises à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel Agilent PNL_5230 relié par une transition coax-guide sur une bande de fréquence de 5 MHz autour de 2,45 GHz.

Les mesures doivent être obtenues sur une large gamme de température, aussi un chauffage employant un pistolet à air chaud disposé en deçà de la cheminée a été installé. Celui-ci permet un acheminement d'air chaud jusqu'à 400°C autour de l'échantillon. Le chauffage d'une partie de l'enceinte doit être limité au maximum pour limiter la dilatation des matériaux constituant la cavité. En cela, le flux d'air chaud est acheminé à l'échantillon à l'aide d'un tube en quartz ($\tan\delta$ à 3 GHz = $6 \cdot 10^{-5}$ [51]). A contre-courant aux parois du tube circule de l'air comprimé à température ambiante qui permet d'homogénéiser la température du gaz à l'interface tube-cheminée. La cheminée est-elle refroidie par une circulation d'eau refroidie à 10°C (figure II-15(a)). L'échantillon est introduit dans un tube RMN de faible diamètre ($d_{\text{externe}}=5$ mm) et de faible épaisseur (0,1 mm) au centre d'un des maximums de champ électrique (figure II-15(b)). Malgré la faible permittivité du quartz, l'introduction du tube en quartz a pour effet, de modifier la fréquence de résonance de la cavité par rapport au dimensionnement initial. Sa résonance se trouve déplacée à 2,43 GHz, une fréquence de mesure acceptable puisqu'elle se situe dans la bande de fréquence de la norme ISM sur les applicateurs à 2,45 GHz \pm 50 MHz.

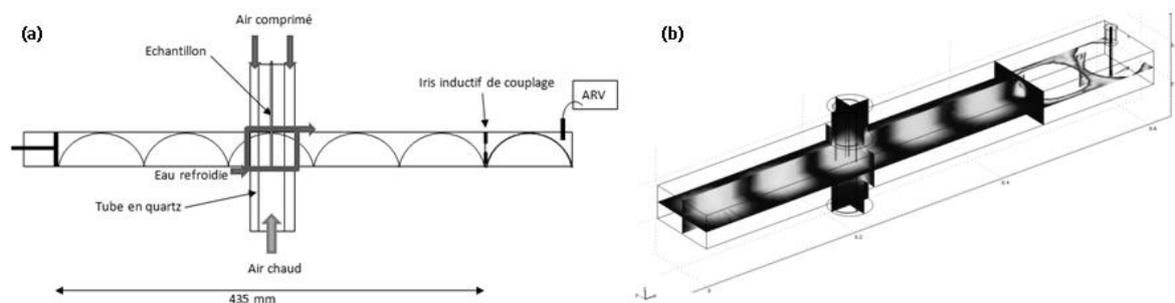


Figure II-15 (a) représentation schématique de l'installation de mesure, (b) modélisation de la propagation du champ électrique dans la cavité

Le banc de mesure ainsi dimensionné permet d'effectuer des mesures dans des conditions optimales admises en cavité résonante [4] à savoir:

- Le déplacement de la fréquence de résonance par introduction d'un diélectrique dans la cavité doit se situer aux alentours de 1/1000, soit 2,45 MHz pour 2,45 GHz.
- Le tube contenant l'échantillon doit modifier la fréquence de résonance d'un maximum de 1 MHz et le facteur de qualité de 10 à 15%.
- L'angle de perte diélectrique du matériau composant le tube doit être très faible ($\tan\delta < 0,0002$), tout comme l'épaisseur de ses parois.

4.1.1.2. PROCEDURE DE MESURE

L'ensemble de l'installation est contrôlé par une interface Labview[®] propre. Avant toute opération de mesure, la cavité nécessite d'être stabilisée en température. Pour cela, les débits d'air comprimé et d'eau refroidie sont maintenus constants durant toute la durée des mesures. Les mesures ne débutent qu'après stabilisation de la température enregistrée par des sondes PT100, placées sur l'extérieur de la cavité en haut et bas de cheminée. Après cette stabilisation, la longueur de la cavité est finement fixée à l'aide du piston de réflexion pour maximiser l'atténuation de la résonance. Une valeur de -50 dB est jugée correcte.

Après cette étape, un enregistrement de l'évolution de la fréquence de résonance avec la température de mesure est effectué. Celui-ci dépend de la rampe de montée en température imposée par le pistolet et est une conséquence de la modification des propriétés diélectriques du tube en quartz acheminant l'air chaud à l'échantillon. On prendra soin d'appliquer la même rampe de température dans le système à vide, que celle utilisée lors des mesures sur l'échantillon. La température est mesurée au sein du tube RMN échantillon vide à l'aide d'une fibre optique (1 mm de diamètre) constituée de quartz et PTFE. Cette évolution de la fréquence de résonance avec la température (exemple en annexe 2-5) sera utilisée comme fréquence de la cavité à vide (f_0) dans le calcul de la partie réelle de la permittivité. Son utilisation limite les imprécisions liées aux différences de conditions extérieures en température et à la vitesse de la rampe.

Le facteur de qualité dit à vide (Q_0) est ensuite déterminé en positionnant le tube vide à température ambiante avec fibre optique dans la cavité (celui-ci ne variant pas avec la température). La mesure des fréquences à 3dB d'atténuation de la résonance suite à une interpolation cubique des données permet son calcul précis [52].

$$Q_0 = \frac{f_0}{\Delta f_{3dB}} \quad \text{[II-21]}$$

Après la détermination des caractéristiques à vide de la cavité, f_0 et Q_0 , ces mêmes caractéristiques sont déterminées pour un produit étalon de référence : f_e et Q_e . Dans le cas présent, l'étalon choisi ayant des permittivités du même ordre de grandeur que les zéolithes (données en 1^{ère} partie de ce chapitre), est le benzoate de méthyle. A 2,45 GHz sa permittivité complexe a été parfaitement caractérisée avec la température [53]. Le volume de produit étalon introduit est de 0,3 mL pour se conformer aux caractéristiques optimales de mesure.

$$\text{Benzoate de méthyle: } 5 < T(^{\circ}C) < 85 \begin{cases} \epsilon_r' = 0,0259T + 5,107 \\ \epsilon_r'' = -0,0206T + 2,3292 \end{cases}$$

Les données établies pour le benzoate de méthyle permettent le calcul des coefficients d'étalonnage A et B. La réalisation d'une rampe de température pour chaque échantillon permet de déterminer l'évolution des propriétés électromagnétiques de la cavité (f et Q) avec la température et ainsi d'évaluer l'évolution des propriétés diélectrique du produit échantillon avec la température. La répétition (3 fois) des rampes de température permet de moyenniser les résultats et améliorer la précision des mesures.

4.1.2. MATERIAUX CARACTERISES

La mesure des propriétés diélectriques à 2,45 GHz en cavité résonnante a été effectuée sur différents adsorbants de type zéolithes, mais mis en forme (billes, granulés, extrudés...) contrairement aux mesures qui avaient été réalisés en sonde coaxiale (solide en poudre). Cette mesure s'effectue sur des échantillons de très petite taille $\approx 0,3$ mL et la connaissance précise du volume occupé par les grains est nécessaire. De plus, pour une mesure correcte, l'échantillon doit être d'une porosité homogène sur son ensemble. Le contrôle de cette porosité ne peut être fait que par le contrôle de l'empilement des grains. Dans le cas de poudre, ce contrôle ne serait possible que via une compaction précise et importante. Cette compaction est impossible à réaliser dans un tube en quartz de 4 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur de paroi trop fragile. Aussi, l'utilisation de zéolithes mises en forme d'extrudés ou de sphères calibrées à une échelle millimétrique facilite un remplissage homogène par simple tassage. De plus ces zéolithes sont couramment utilisées en lit à l'échelle du procédé : nos mesures de permittivités seront donc bien représentatives des permittivités d'un lit industriel de billes de zéolithes. Les différents solides étudiés et leurs propriétés sont référencés dans le tableau II-6. Les mêmes zéolithes seront employées à l'échelle du banc d'essai de chauffage micro-ondes. Ces zéolithes possèdent une large gamme de ratio Si/Al, rendant certaines hydrophiles et d'autres hydrophobes.

Tableau II-6 Propriétés de zéolithes étudiées en cavité résonante

Zéolithes	NaA	NaX	NaY	DAY	DAY
Fabricant	Axens	Ceca	Ceca	Zeolyst	Degussa
nSi/ nAl	1	1,3	2,4	30	100
Forme	Extrudés	billes	Billes	Extrudés	Extrudés
D_{grain} (mm)	[0,5 – 0,25]	0,63	0,63	[0,5 – 0,25]	[0,5 – 0,25]
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) N_2		685	639	637	?
$V_{\mu\text{P}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) N_2	0,187	0,277	0,271	0,169	?
V_{mP} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) N_2	0,054	0,072	0,045	0,312	?
V_{MP} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) Hg	0,252	0,267	0,265	0,284	?
V_{p} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,439	0,616	0,581	0,765	?
ρ_{grain} (g cm^{-3}) Hg	1,066	1,126	1,146	0,897	0,9

4.2. RESULTATS

Les mesures qui suivent ont été réalisées en cavité résonnante à 2,45 GHz à température constante ou avec évolution de celle-ci. Les résultats qui suivent expriment, sauf mention contraire, les permittivités à l'échelle du grain de zéolithe. Avant d'étudier le comportement des propriétés diélectriques avec la température, les mesures ont été réalisées à température ambiante et pour différents niveaux d'hydratation. Les niveaux d'hydratation sont exprimés en fraction massique d'eau rapportée à la masse de zéolithe sèche : la présence d'un liant en concentration inconnue annule l'intérêt et la possibilité d'utiliser une échelle moléculaire. Les expressions mathématiques représentatives des données mesurées sont disponibles en annexe 2-6.

4.2.1. A TEMPERATURE AMBIANTE

Les premiers résultats sont obtenus à température ambiante pour différents chargements en eau : ces différents chargements ont été obtenus par des équilibres sous étuve avec l'atmosphère, pour différentes températures d'équilibre entre 18 et 240°C. Le chargement en eau varie alors dans le cas de la zéolithe NaX de 2% (240°C) à 32% (18°C). Les résultats obtenus pour ces cinq zéolithes sont représentés dans la figure II-36.

Une incertitude maximale de mesure a été évaluée à **0,15** et **0,03** respectivement sur les parties réelles et imaginaires.

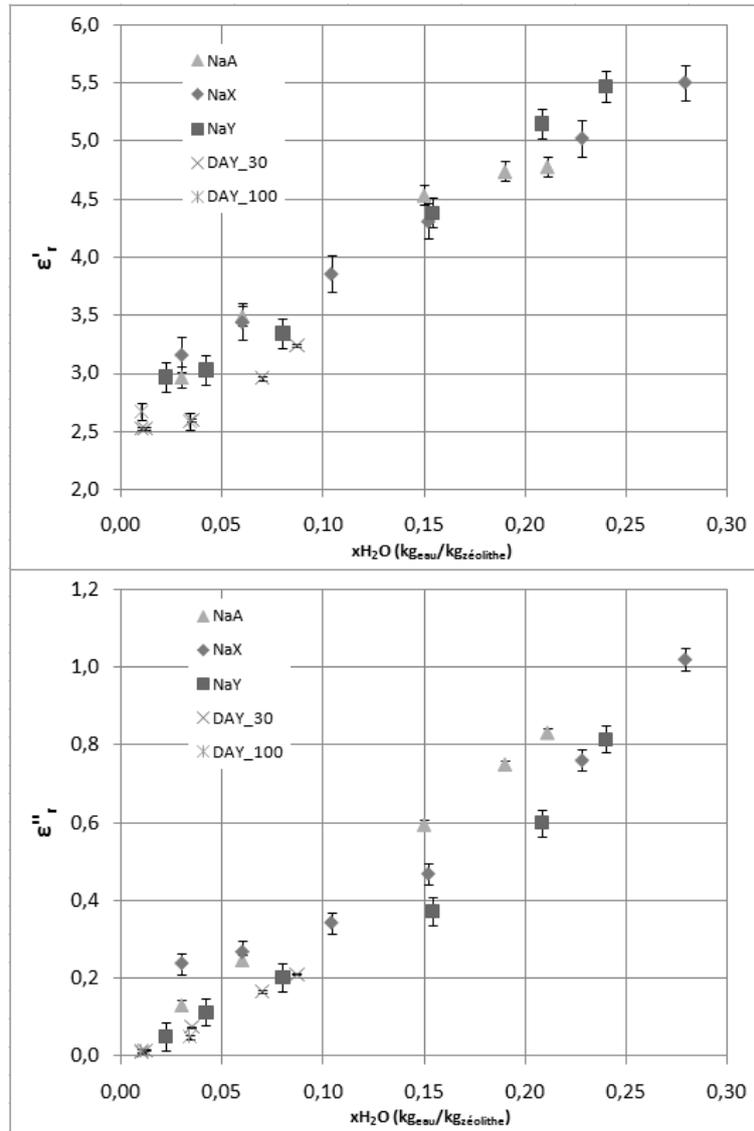


Figure II-16 Evolution des permittivités de grain (partie réelle et imaginaire) à 2,45 GHz et T=18 °C avec la teneur en eau.

Les incertitudes ainsi calculées sont en accord avec celles généralement admises lors de l'emploi d'une technique de mesure en cavité résonnante [54]. Les permittivités ainsi mesurées démontrent pour l'ensemble des zéolithes une évolution croissante de la constante diélectrique et des pertes diélectriques avec le chargement en eau. Cette évolution apparaît comme logique au regard des précédentes observations en sonde coaxiale. Cependant, le classement des permittivités des différentes zéolithes se trouve modifié. NaA, dont les pertes diélectriques auraient du s'avérer plus importante au regard simplement de son ratio Si/Al, comme les interactions mises en évidence précédemment le démontrent, est à un niveau de permittivité équivalent à NaX et NaX à NaY. Une représentation des tangentes de pertes diélectriques $\tan\delta=\epsilon''/\epsilon'$, permet d'obtenir un classement plus cohérent du chauffage sous micro-ondes des différents solides (figure II-17). La corrélation directe des phénomènes physiques observés en sonde coaxiale n'est cependant pas possible. En

effet, la quantité de liant présent dans les zéolithes mises en forme est très variable. Le niveau d'hydratation maximum de NaA (22%) est faible comparé à NaX (28%) et semble indiquer un niveau en liant (non adsorbant) très supérieur.

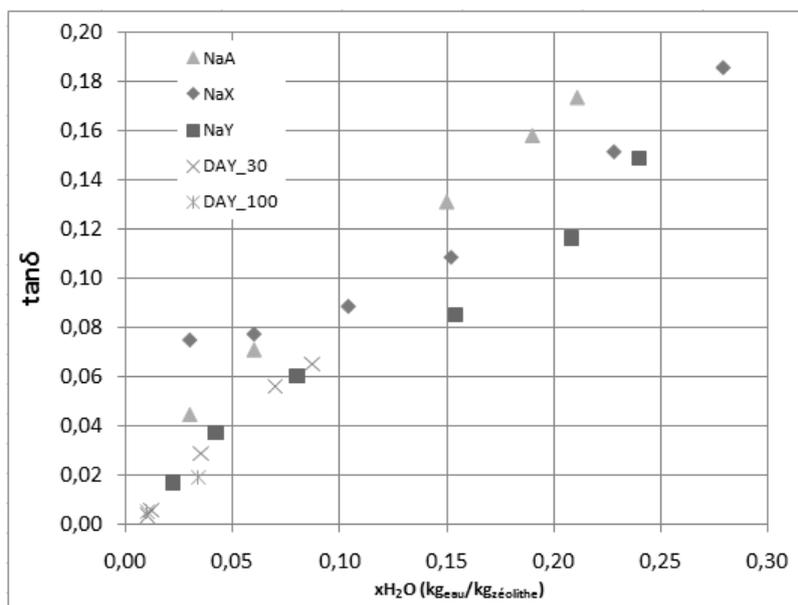


Figure II-17 Tangente de pertes diélectriques à 18°C, 2,45 GHz avec la teneur en eau

Après avoir réalisé ces mesures à température ambiante de 18°C, dont le principal objectif était d'éprouver la méthode de mesure et de constituer une base d'étalons, les mesures en évolution de température ont été entreprises.

4.2.2. EFFET DE LA TEMPERATURE

Les mesures qui suivent ont été réalisées en évolution de température entre l'ambiante 18°C et 240°C, avec comme échantillons ceux précédemment utilisés à l'ambiante. Les échantillons ont également été préparés par équilibre d'adsorption à l'atmosphère sous étuve. Cette température d'équilibre est une information importante, car elle représente la température maximum à laquelle on pourra soumettre l'échantillon sans que de l'eau en désorbe. On sera ainsi sûr que la teneur en eau aura été maintenue constante durant la montée en température. Dans la première partie, nous avons étudié les permittivités des zéolithes chargées en eau avec la température. Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés au cas du chargement avec un composé apolaire, le toluène.

4.2.2.1. CAS D'UN ADSORBAT POLAIRE

Les propriétés diélectriques des zéolithes NaA, NaX, NaY et DAY (Si/Al=30) ont été mesurées avec différents chargements en eau et à différentes températures. Les données sont représentées sur les figures II-21 à II-24. Les courbes mathématiques représentatives des données numériques sont également disponibles en annexe 2-6. Celles-ci ont été obtenues par régression polynomiale des enregistrements continus au cours des rampes de température. Dans le cas des faibles niveaux d'hydratation, une augmentation importante des parties réelles et imaginaires est observée avec T pour NaX, NaA et NaY. Dans le cas de NaX la partie imaginaire est multipliée par plus de cinq entre 20 et 240°C, plus de trois pour NaA, à peine trois pour NaY. Pour la DAY les

parties réelles et imaginaires restent constantes avec la température et à de faibles valeurs. Ces différences entre zéolithes sont directement liées aux termes de conductivité de chacune. NaX dispose notamment d'un nombre de cations plus important que NaY. NaA théoriquement dispose d'un nombre beaucoup plus important, mais étant dans le cas de zéolithe mise en forme, on notera encore une fois, l'importance de la dilution de NaA par le liant comparée à NaX et NaY. DAY qui est dépourvu de cations ne montre, logiquement, aucune influence de la température sur ses permittivités aux faibles teneurs en eau. Aux chargements en eau plus importants, l'évolution des pertes diélectriques peut se décomposer en deux parties : tout d'abord une légère décroissance de celles-ci avec la température puis au-delà de 50°C une augmentation continue. Cette évolution est surtout visible pour NaX et NaA. Pour NaY la décroissance de départ des pertes avec la température est moins marquée. Dans le cas de DAY, une décroissance continue est observée.

Globalement, deux types d'observations sont possibles suivant la nature de la zéolithe, faiblement ou fortement ionique. Dans le cas d'une zéolithe à forte conductivité ionique, le niveau d'hydratation permet d'accroître ce terme, mais également tout comme les autres zéolithes le terme de polarisation rotationnelle des molécules d'eau adsorbées et qui se situe aux alentours de 8 GHz. La valeur observée à 2,45 GHz est donc l'addition d'un terme de conductivité, d'un autre de relaxation des molécules, voir également de polarisation interfaciale, comme décrite précédemment. La fréquence de relaxation d'une polarisation suit l'évolution du mouvement brownien qui augmente avec la température [1]. L'augmentation de la température a pour effet d'augmenter l'agitation des molécules. La viscosité du fluide diminue et les temps de relaxation sont plus courts (les fréquences plus élevées). L'aléa dans l'oscillation de groupe de molécules augmente, il s'en suit une diminution du nombre de molécules d'eau sur lesquelles peut interagir un champ électrique polarisé. L'observation de l'évolution des différentes composantes de la permittivité de l'eau (figure II-38) permet d'illustrer ces affirmations.

La conductivité ionique est un terme qui, à l'opposé de la polarisation rotationnelle, augmente avec la température. Cette observation a été faite dans le cas de solutions aqueuses ioniques (figure II-19 (b)) [55], mais également sur des zéolithes FAU : les mesures effectuées par Stamires et Freeman (1961), ont mis en évidence ce phénomène (figure II-19 (a)) [17].

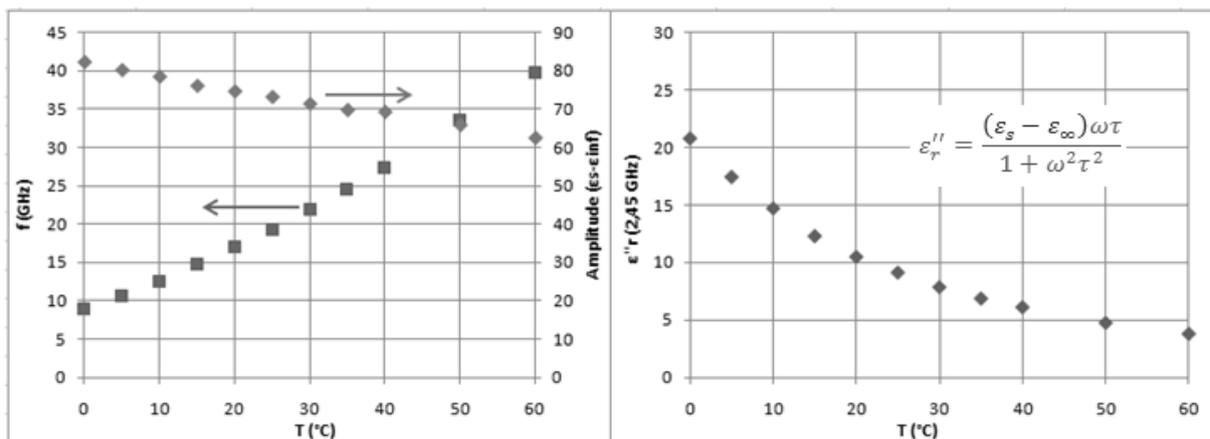


Figure II-18 Evolution de la partie imaginaire de la permittivité relative de l'eau liquide et ses composantes [34]

Dans le cas de NaX et NaA, la contribution aux pertes diélectriques de la conductivité et de la polarisation rotationnelle est d'un ordre de grandeur équivalent. Aux faibles températures, le déplacement vers les hautes fréquences de la relaxation des molécules d'eau adsorbées entraîne une décroissance globale des pertes diélectriques de la zéolithe. Entre 30 et 40°C, l'amplitude de cette relaxation devient négligeable et la croissance de la conductivité devient suffisamment importante avec la température, les pertes diélectriques ne font alors plus que croître avec la température. A basse température la polarisation rotationnelle prédomine, à haute température la conductivité prend le relais.

Bien qu'à température importante la polarisation rotationnelle des molécules d'eau devienne négligeable, les pertes diélectriques de solides hydratés diffèrent du solide faiblement hydraté : en effet, l'hydratation amplifie le déplacement des cations comme montré précédemment. Pour NaY, la croissance des pertes avec la température est constante : une faible amplitude de la polarisation rotationnelle avait été mesurée dans la précédente étude. Aussi, dès 20°C la conductivité ionique est suffisante pour prendre le pas sur l'évolution des pertes avec la température. DAY quant à elle subit seulement l'influence de la variation du terme de relaxation, une décroissance avec la température. Celui-ci n'est dès lors observable que pour 3,5% de chargement (figure II-23).

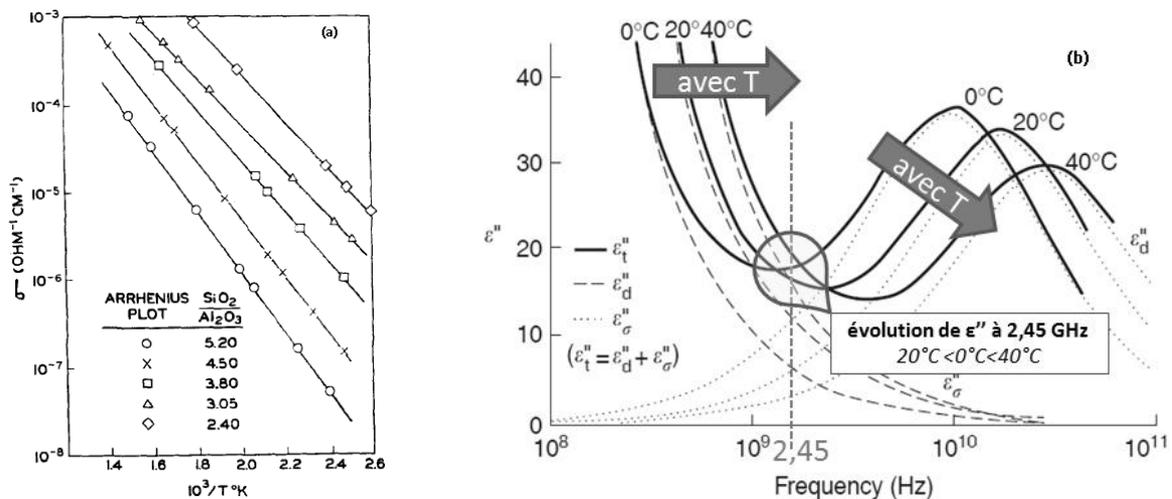


Figure II-19 (a) conductivité ionique de zéolithes faujasites avec $1/T$ [17], (b) évolution des pertes diélectriques totales (ϵ_t'') via les contributions de deux phénomènes conjugués : polarisation rotationnelle (ϵ_d'') et conductivité (ϵ_σ'') avec T (cas d'une solution aqueuse de NaCl [1])

Les régressions polynomiales permettant l'obtention des expressions des parties réelles et imaginaires suivant la température et le chargement massique en eau ont été réalisées. Elles sont disponibles en annexe 2-5.

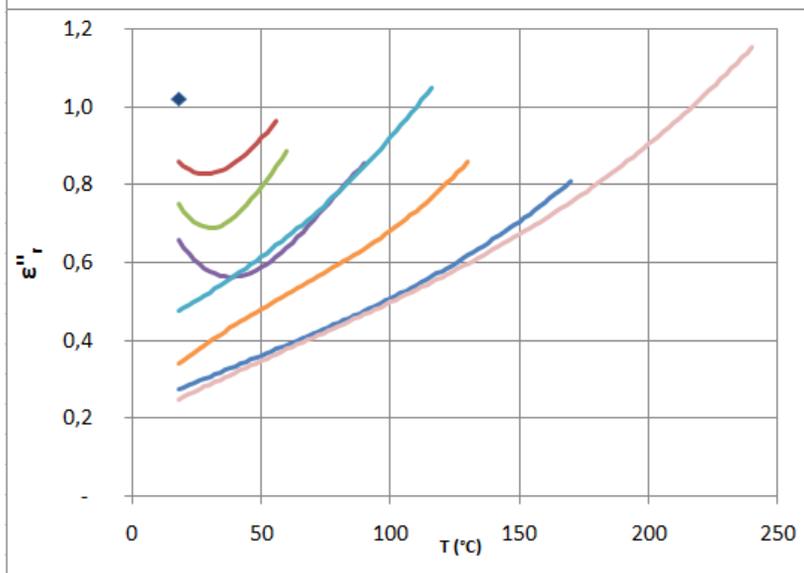
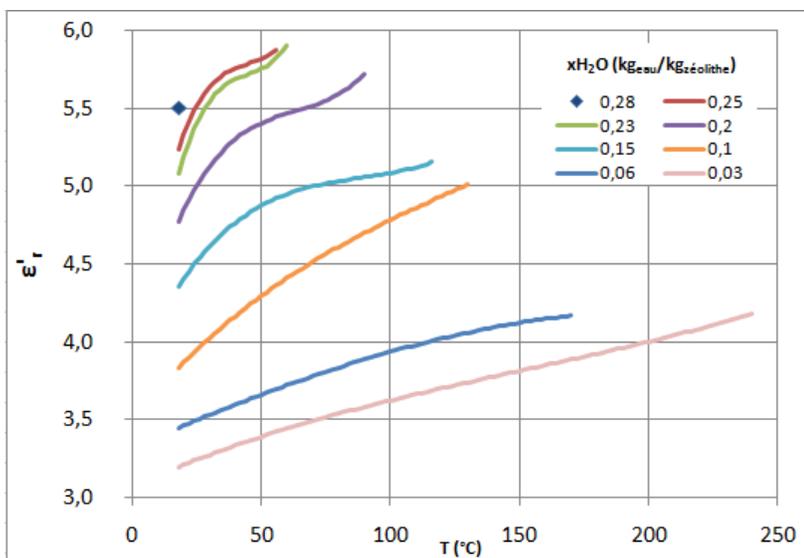


Figure II-20 Permittivités à 2,45 GHz de NaX suivant T et xH_2O

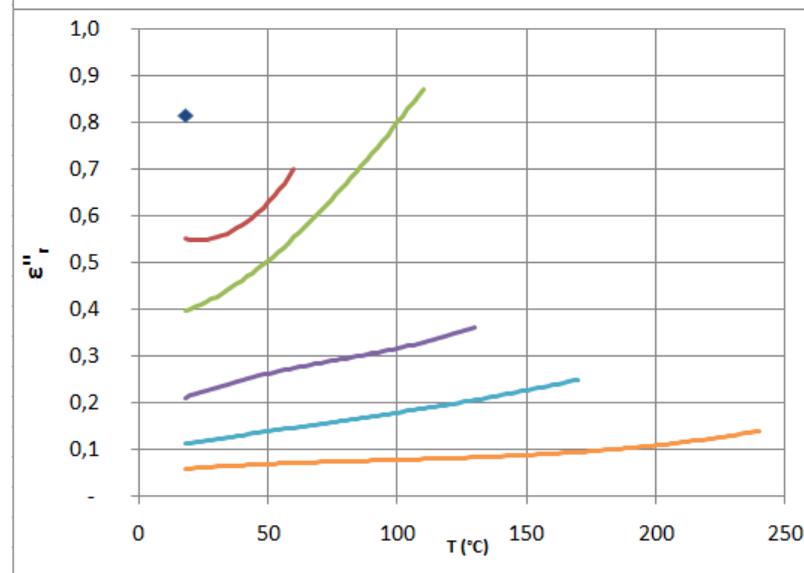
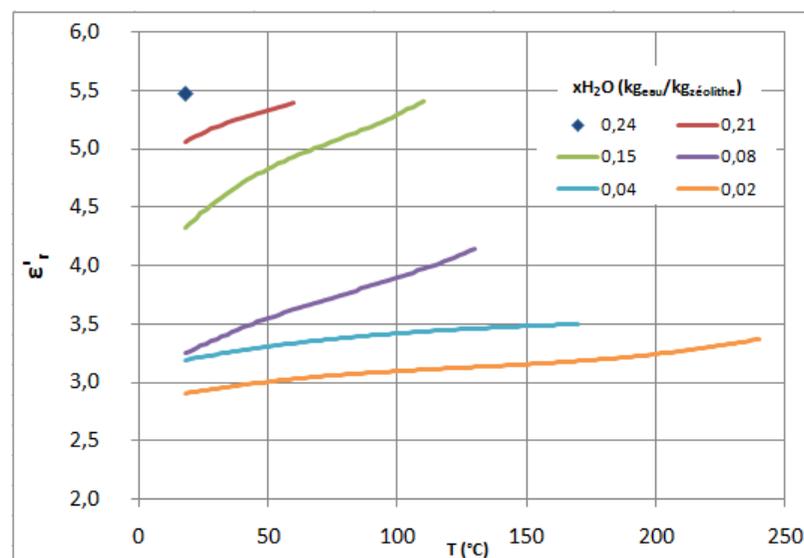


Figure II-21 Permittivités à 2,45 GHz de NaY suivant T et xH_2O

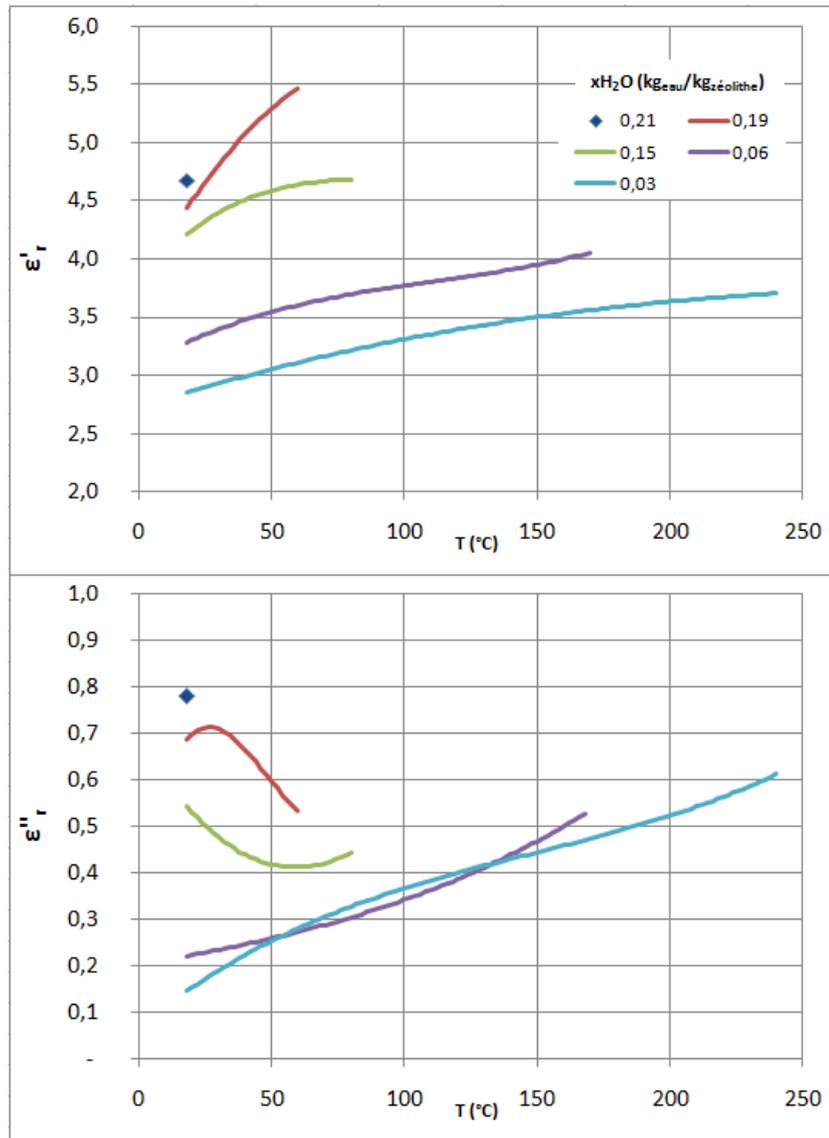


Figure II-22 Permittivités à 2,45 GHz de NaA suivant T et xH_2O

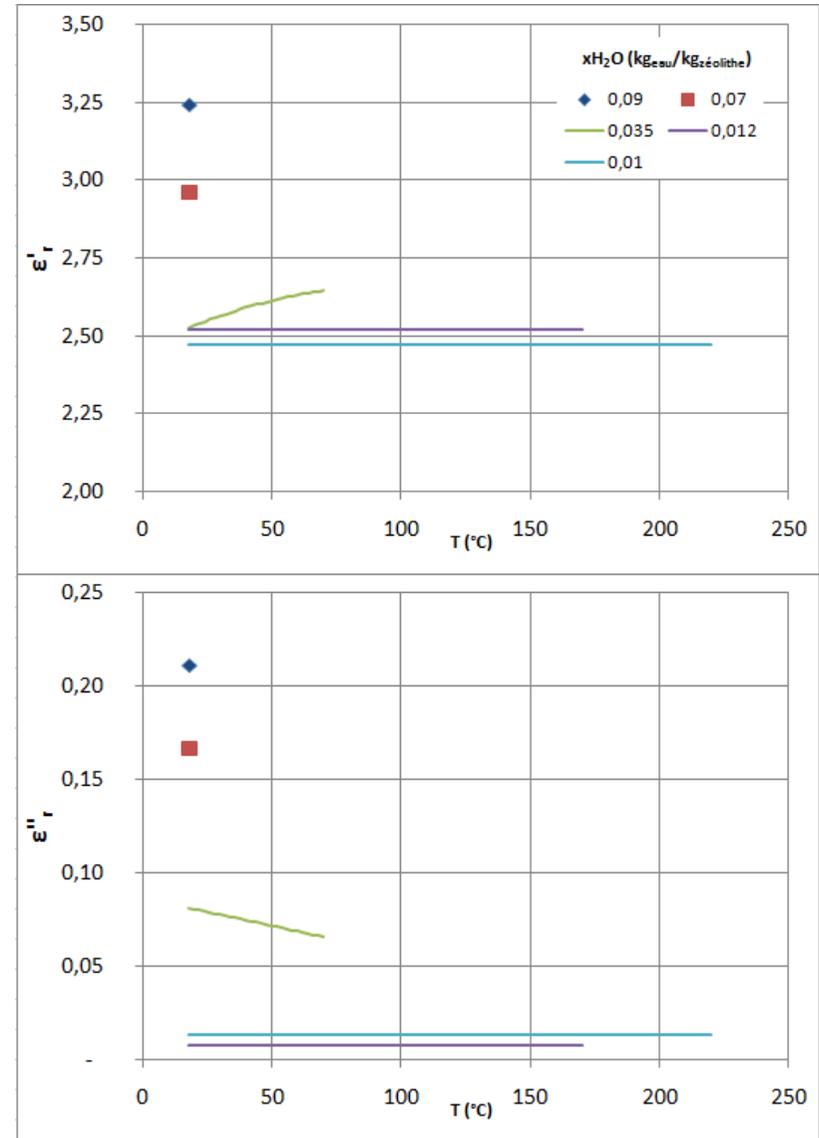


Figure II-23 Permittivités à 2,45 GHz de DAY_30 suivant T et xH_2O

4.2.2.2. CAS D'UN ADSORBAT APOLAIRE

L'évolution des permittivités diélectriques de zéolithes en température sur lesquelles des molécules d'eau (polaires) sont adsorbées a permis de comprendre que l'évolution de leurs permittivités avec la température est une conjonction de phénomènes. La conductivité, ainsi que la polarisation rotationnelle des molécules d'eau interviennent de façon conjointe et contrôlent l'évolution des permittivités suivant la température considérée. Il semble judicieux de s'intéresser au cas d'une molécule apolaire, telle que le toluène au regard de précédents résultats expérimentaux en régénération sous micro-ondes de zéolithes NaX [56] qui montrent des évolutions de puissances micro-ondes absorbées singulières. Le cas d'une zéolithe NaX déshydratée à 3% en eau et chargée à différents niveaux en toluène a été étudié. Les résultats sont représentés (figure II-24) et disponibles en annexe 2-6.

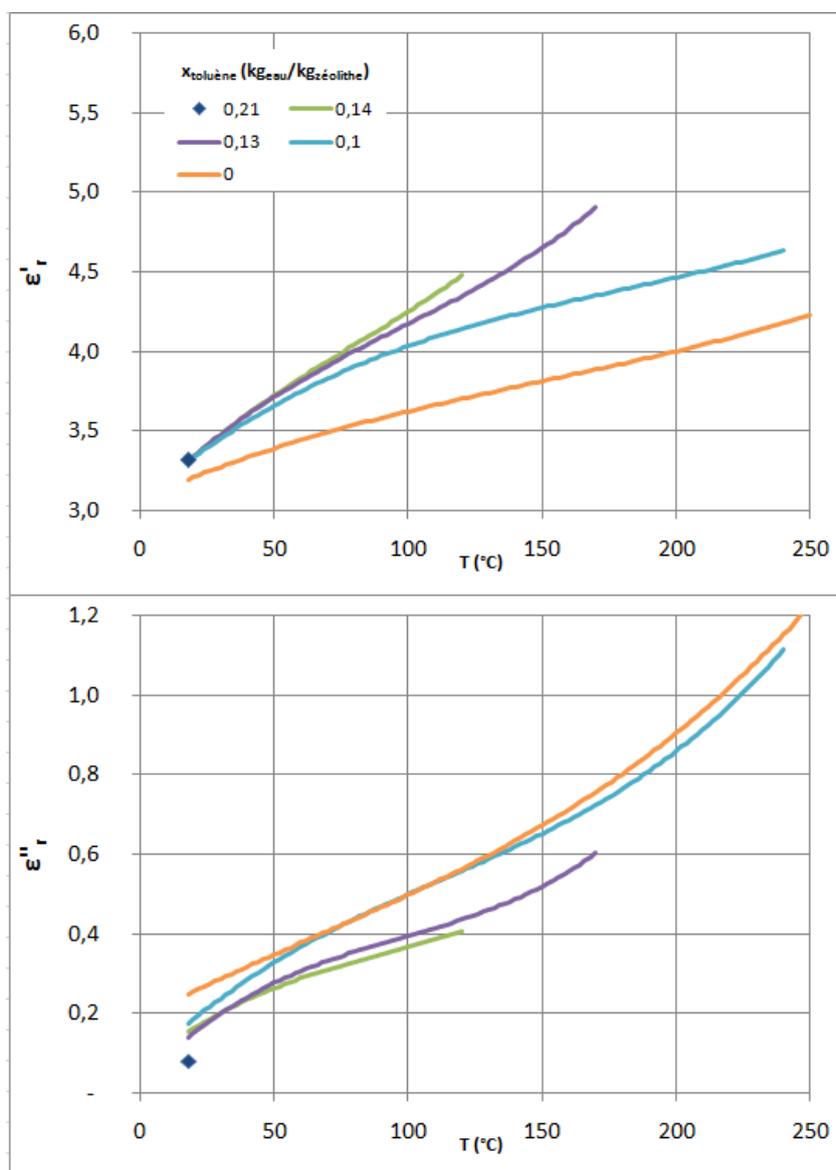


Figure II-24 Permittivités à 2,45 GHz de NaX (3% H_2O) à différents niveau en toluène

Le toluène est un composé peu polaire qui a priori a peu d'effet sur l'absorption et la conversion d'énergie micro-onde en chaleur. Composé aromatique constitué uniquement de carbone et d'hydrogène, seul

son cycle aromatique associé à un groupement méthyle donneur permet de légères pertes diélectriques, à l'opposé des composés purement aliphatiques ou aromatiques comme le benzène. Un faible moment dipolaire existe ($\mu_b=0,37$ Debye [57]). A 20°C et 2,45 GHz, la permittivité complexe du toluène a été mesurée comme égale à : $2,50-j0,05$ [56]. Ces valeurs de permittivités sont inférieures à celles mesurées dans le cas d'une zéolithe sèche NaX : $3,17-j0,23$, mais supérieures à la permittivité de l'air qui occupait précédemment l'espace microporeux de la zéolithe. Aussi si on considère un chargement de 21% massique en toluène, qui correspond selon les masses volumiques des différents composés : toluène liquide $0,867 \text{ g/cm}^3$, NaX $1,126 \text{ g/cm}^3$, on calcule une fraction volumique de 14% en toluène dans le grain. La loi de mélange basique de Lichterecker [58] se référant au poids volumique de chaque espèce présente dans un volume permet de calculer une valeur de permittivité. La permittivité théorique serait alors de : $3,07-j0,205$ qui suggère donc une diminution des parties réelles et imaginaires suite à l'introduction de toluène. Or, la mesure expérimentale tend à montrer une légère augmentation de la partie réelle et une forte diminution de la partie imaginaire avec le chargement en toluène. Certes il y a introduction d'un composé apolaire qui comme l'air initialement présent ne convertit pas en chaleur les micro-ondes, mais absorbe une partie de l'énergie sans la convertir en s'alignant sans opposer de résistance, dans la direction d'un éventuel champ électrique comme le suggère sa partie réelle différente de 1. De plus, il s'agit du cas d'un remplacement de matière dispersée (gaz) par une phase condensée à l'échelle des micropores (nanométrique). Nos mesures montrent qu'une loi de mélange simpliste ne peut être appliquée.

Avec l'augmentation de la température, les parties réelles et imaginaires du système (zéolithe-toluène) sont croissantes. Dans le cas de la partie imaginaire, l'ordre établi à température ambiante est conservé ($\epsilon''21\% < \epsilon''14\% < \epsilon''13\% < \epsilon''10\% < \epsilon''0\%$). Dans le cas de la partie réelle à température ambiante, les permittivités sont équivalentes, peu importe le chargement. Une augmentation de la température entraîne une croissance de la partie réelle plus importante à chargement en toluène élevé. Il est donc vraisemblable que des interactions non négligeables existent entre la zéolithe NaX et la molécule de toluène. Des interactions électrostatiques peuvent avoir lieu entre les cations sodium et le cycle aromatique du toluène [59]. Sous l'effet de la température, ces interactions sont modifiées et entraînent une élévation de la partie réelle plus importante que dans le cas de l'absence de toluène adsorbé sur NaX.

4.2.2.3. CONCLUSIONS : APPLICATION AUX CAS DE DESORPTIONS

Les micro-ondes utilisées comme méthode de chauffage d'adsorbants ont montré leurs avantages indéniables dans le cas spécial de la régénération d'adsorbants. Un nombre important d'études, comme mentionné dans le chapitre précédent, a mis en évidence l'efficacité des micro-ondes dans ces procédés (rapidité de chauffage, températures de régénération élevées d'où des niveaux de régénération importants). La connaissance des permittivités des systèmes employés est un élément essentiel dans le dimensionnement de technologies de régénération sous micro-ondes pour améliorer leur efficacité énergétique et limiter les risques inhérents aux micro-ondes d'emballages thermiques [60]. Aussi les données recueillies précédemment se révèlent intéressantes pour prédire le comportement des différents systèmes au cours de désorptions.

Il n'est pas possible de prédire l'évolution de la température d'un système désorbant sans l'aide d'un modèle thermique spatio-temporel couplé à la distribution de l'onde électromagnétique et des transferts de matières dans le matériau, mais le comportement global peut l'être.

Les mesures de permittivités sont réalisées sur des domaines de chargement constant en adsorbat jusqu'à une température maximum acceptable en deçà de laquelle toute désorption est évitée. Les températures maximales correspondantes à ces différents équilibres d'adsorption sont disposées sur l'isobare d'adsorption à pression atmosphérique.

L'évolution de l'angle de pertes diélectriques le long de cette isobare sont représentées figure II-25 et représente celle suivie, plus ou moins rapidement, au cours d'une désorption.

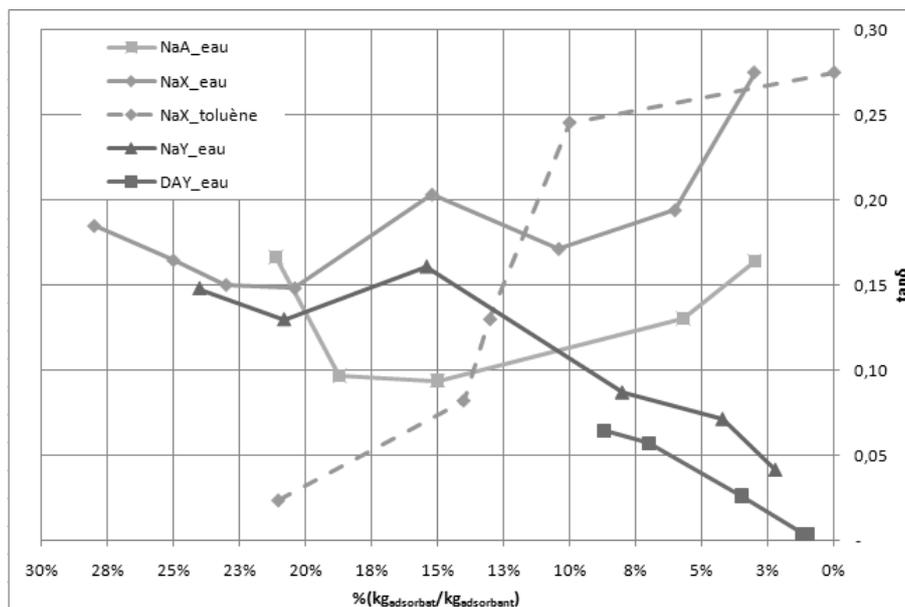


Figure II-25 Evolution des pertes diélectriques au cours d'une désorption isobare théorique

Dans le cas de la désorption d'eau adsorbée, la première partie de l'évolution de $\tan\delta$ est globalement la même, peu importe la nature de la zéolithe. L'angle de pertes diélectriques décroît au cours de cette première étape jusqu'à la perte d'environ cinq points du pourcentage massique adsorbé. Dans ce premier domaine, le comportement de l'eau adsorbée domine le comportement général du système adsorbat-adsorbant. Il mène à cette décroissance, comme expliqué précédemment, et qui peut être observée également dans le cas de l'eau liquide avec la température. Cette étape est l'unique observée dans le cas de la zéolithe désaluminée dont seules les molécules d'eau adsorbées lui procurent la capacité de convertir l'énergie électromagnétique en chaleur.

Dans le cas des zéolithes ioniques, une seconde étape suit et entraîne une augmentation régulière de $\tan\delta$ avec passage par un maximum dans le cas de NaX et NaY. Ce maximum se situe aux alentours de 15% massique de chargement. Ce point conjugue une conductivité et un niveau de chargement en eau important : la température suffisante, la présence de cations et leur solvatation assurent la bonne conductivité, et le chargement en eau permet une amplitude non négligeable liée la relaxation des molécules d'eau. Il s'ensuit une reprise de la croissance de $\tan\delta$ dans le cas des zéolithes disposant de cations en SIII et dont la

température favorise l'influence de la conductivité à 2,45 GHz sans l'aide d'une solvataion abondante des cations. A l'opposé, dans le cas de NaY l'angle des pertes diélectriques décroît jusqu'à la fin de la désorption.

La désorption de toluène adsorbé sur NaX suit une évolution totalement différente. L'angle de pertes diélectriques augmente régulièrement dans un premier temps. Cette augmentation est attribuable à une augmentation de la température du système qui engendre une augmentation de conductivité. Puis, aux alentours de 12% de chargement massique en toluène, un important saut est observé. L'angle de pertes diélectriques est multiplié par 3,5. La présence de toluène qui avait jusqu'à présent pour effet de vraisemblablement brider la conductivité (conséquence des interactions toluène- Na^+) atteint une valeur limite qui amène $\tan\delta$ au niveau d'une zéolithe NaX déshydratée.

Ces observations se limitent à de simples tendances, mais peuvent permettre d'établir le comportement global du système en désorption soumis à une puissance incidente constante. Ainsi dans le cas de DAY, la puissance absorbée va décroître au fil de la désorption de l'eau, une faible augmentation de température sera observée. Pour NaY, celle-ci va décroître, puis croître progressivement jusqu'à un maximum puis diminuer, l'ensemble de ces variations s'effectue progressivement. NaX et NaA diffèrent de NaY, par une évolution finale des puissances absorbées croissante du fait de leur forte conductivité. Dans le cas de toluène désorbant sur NaX, l'évolution des puissances absorbées est beaucoup plus brusque et risque d'induire des élévations rapides et soudaines de la température du système si l'on travaille à puissance incidente constante.

En conclusion, la désorption d'eau s'effectuera progressivement sur NaY, plus rapidement sur NaX et NaA, difficilement sur DAY pour une même puissance micro-onde incidente appliquée. Dans le cas d'une désorption de toluène sur NaX, où sur toute autre zéolithe ionique, à la capacité importante en conductivité (avec SIII), le risque d'emballement thermique au cours de la désorption est inhérent si une puissance incidente trop importante est appliquée initialement. Dans le cas d'un tel système, l'utilisation d'un applicateur micro-onde adapté est primordiale pour convertir au mieux l'onde micro-onde et limiter la « réserve » de puissance dans la cavité qui sera source d'emballement thermique.

5. CONCLUSION

Au cours de cette étude de caractérisation diélectrique d'adsorbants de type zéolithe, il a été possible de traiter deux aspects : la mise en évidence des phénomènes d'interaction onde-matière grâce à un balayage en fréquence lors de la mesure des propriétés diélectriques à température ambiante et l'étude de l'évolution des propriétés diélectriques avec la température à 2,45 GHz.

Le premier aspect met en évidence l'existence de deux phénomènes physiques majeurs : la polarisation rotationnelle des molécules d'eau, le déplacement des cations dans la structure qui engendre une conductivité. Un troisième phénomène mineur de polarisation existe et est lié à la présence de silanols ou à une polarisation interfaciale des charges. L'attribution de ces différents phénomènes dépend de la composition des zéolithes. Les zéolithes ioniques, à faible ratio Si/Al, et disposant de cations alcalins présentent, aux faibles fréquences micro-ondes, une contribution aux pertes diélectriques importantes du phénomène de conductivité. Ce phénomène est d'autant plus important que le nombre de cations est grand, ce qui amène à l'existence de cations particulièrement mobiles situés en SIII. Le chargement en eau joue un rôle primordial par un phénomène de solvatation des cations qui améliore leur mobilité et donc la conductivité. Cette solvatation est particulièrement vraie dès la présence de 2 à 3 molécules par cations SI et SII pour les FAU, SI seulement pour les LTA. Ces valeurs correspondent dans le cas de Na^+ , à son niveau de solvatation primaire en solution aqueuse. Dans le cas de cations K^+ , la conductivité croît progressivement avec l'hydratation, les cations étant faiblement fixés à la structure et devenant plus mobiles. Le second phénomène d'interaction est la polarisation rotationnelle des molécules d'eau adsorbées. Directement reliée au niveau de chargement en eau, elle fait également intervenir des interactions avec les cations et la structure des zéolithes qui confèrent, suivant le niveau de chargement, une contrainte plus ou moins importante à la rotation de ces molécules : les interactions onde-matière sont alors modifiées, tout comme la fréquence de relaxation qui en découle.

Le second aspect traite des permittivités des zéolithes en température. Un banc de mesure en cavité résonante à 2,45 GHz a entièrement été développé au laboratoire. Cette étude est essentielle en ce qui concerne des applications en chauffage. Il a ainsi été mis en évidence l'évolution des phénomènes avec la température précédente selon la nature de la zéolithe. La conductivité ionique augmente avec la température sur les zéolithes à faible ratio Si/Al. Dans le même temps, la contribution de la polarisation rotationnelle des molécules d'eau diminue avec la température. Aussi un optimum de pertes diélectriques pour un certain niveau de chargement et une certaine température existe. Ces zéolithes à faible ratio Si/Al sont les candidates idéales dans le cadre de désorption d'eau sous micro-ondes à l'opposé de zéolithes désaluminées qui ne permettront pas d'atteindre de hauts niveaux de régénération. La désorption de composés apolaires est une opération délicate sous micro-ondes. Elle se heurte à l'emploi des zéolithes ioniques, les seules pouvant exprimer des pertes diélectriques sans apport de molécules polaires extérieures, mais dont le chauffage micro-onde est alors difficilement contrôlable.

NOMENCLATURE

Lettres latines

A_e	Coefficient caractéristique de l'impédance d'une sonde coaxiale	
A	Coefficient d'étalonnage en cavité résonante : partie réelle	
ARV	Analyseur de Réseau Vectoriel	
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique	
B	Coefficient d'étalonnage en cavité résonante : partie imaginaire	
d	Longueur du guide	m
E	Champ électrique	V / m
FAU	Zéolithe faujasite	
f	Fréquence de l'onde	1 / s
LTA	Zéolithe Linde Type A	
P	Pression	Pa
PTFE	Polytétrafluoroéthylène	
$N(H_2O) / u. c.$	Nombre de molécules d'eau par u. c.	
p	Pression partielle	Pa
q	Masse adsorbée	mol / m ³ _{adsorbant}
Q	Facteur de qualité	
S I, I', II, II', III, III'	Sites cationiques	
T	Température	°C ou K
TE	Mode transverse électrique	
TEM	Mode transverse électrique magnétique	
TM	Mode transverse magnétique	
$\tan\delta$	Angle de perte diélectrique	
u. c.	Unit cell : maille élémentaire	
V	Volume	m ³
W	Energie confinée dans la cavité	J

Lettres grecques et symboles

ε	Permittivité	F / m
$\Delta\varepsilon$	Amplitude de relaxation	
ε_p	Macroporosité de grain	
ε_{lit}	Porosité externe de lit	
τ	Temps de relaxation	s
Ω	Fréquence de résonance complexe	
Γ	Coefficient de réflexion	

Indices et exposants généralisés

$-_{ech}$	Echantillon
$-_{3dB}$	Atténuation à 3 dB
$-_c$	Coupure
$-_g$	Guidée
$-_0$	En espace libre, référentiel
$-_e$	Avec échantillon
$-_E$	Electrique
$-_m$	Magnétique
$-_{x', -_{y'}, -_z}$	Composantes relatives aux coordonnées de l'espace
$-'$	Partie réelle
$-''$	Partie imaginaire
$-_s$	Statique : à fréquence nulle
$-_\infty$	Infini : à fréquence infinie
$-_\sigma$	Conductivité

—*	Complexe conjugué
— <i>mp</i>	Mésoporeux
— <i>Mp</i>	Macroporeux
— <i>μp</i>	Microporeux

NOTES ET RÉFÉRENCES

- [1] V. Komarov, S. Wang, et J. Tang, « Permittivity and measurement », *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering*. Wiley, p. 1–20, 2005.
- [2] J. Baker-Jarvis, *Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Permittivity Measurements*. National Institute of Standards and Technology, 1990.
- [3] J. Sheen, « Study of microwave dielectric properties measurements by various resonance techniques », *Measurement*, vol. 37, n^o. 2, p. 123-130, 2005.
- [4] K. T. Mathew et U. Raveendranath, « Cavity Perturbation Techniques for Measuring Dielectric Parameters of Water and Other Allied Liquids », *Sensors Update*, vol. 7, n^o. 1, p. 185-210, 2000.
- [5] G. Roussy, J.-M. Thiebaut, F. Ename-Obiang, et E. Marchal, « Microwave broadband permittivity measurement with a multimode helical resonator for studying catalysts », *Measurement Science and Technology*, vol. 12, n^o. 4, p. 542-547, 2001.
- [6] M. A. Stuchly et S. S. Stuchly, « Coaxial Line Reflection Methods for Measuring Dielectric Properties of Biological Substances at Radio and Microwave Frequencies-A Review », *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 29, n^o. 3, p. 176-183, 1980.
- [7] R. Olmi, M. Bini, A. Ignesti, et C. Riminesi, « Non-destructive permittivity measurement of solid materials », *Measurement Science and Technology*, vol. 11, n^o. 11, p. 1623-1629, 2000.
- [8] A. C. Nunes, X. Bohigas, et J. Tejada, « Dielectric study of milk for frequencies between 1 and 20 GHz », *Journal of Food Engineering*, vol. 76, n^o. 2, p. 250-255, 2006.
- [9] J. E. Atwater et R. R. Wheeler, « Complex permittivities and dielectric relaxation of granular activated carbons at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz », *Carbon*, vol. 41, n^o. 9, p. 1801-1807, 2003.
- [10] J. E. Atwater et R. R. Wheeler, Jr., « Microwave permittivity and dielectric relaxation of a high surface area activated carbon », *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 79, n^o. 1, p. 125-129, 2004.
- [11] Agilent Technologies, « Agilent85070E Dielectric Probe Kit200 MHz to 50 GHz ». 2006.
- [12] S. O. Nelson et P. G. Bartley Jr, « Open-ended coaxial-line permittivity measurements on pulverized materials », *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, vol. 47, n^o. 1, p. 133–137, 1998.
- [13] Agilent Technologies, « Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials », p. 1–32, 2006.
- [14] U. Kaatze, « Reference liquids for the calibration of dielectric sensors and measurement instruments », *Measurement Science and Technology*, vol. 18, p. 967–976, 2007.
- [15] H. Bethe et J. Schwinger, « NRDC report DI-I 17 », *Comell University, Ithaca, NY*, 1943.
- [16] R. A. Waldron, « Perturbation theory of resonant cavities », *Proceedings of the IEE - Part C: Monographs*, vol. 107, n^o. 12, p. 272-274, 1960.
- [17] D. C. Freeman et D. N. Stamires, « Electrical Conductivity of Synthetic Crystalline Zeolites », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 35, n^o. 3, p. 799, 1961.
- [18] P. Kurzweil, W. Maunz, et C. Plog, « Impedance of zeolite-based gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 25, n^o. 1-3, p. 653-656, 1995.
- [19] U. Simon et U. Flesch, « Cation-Cation Interaction in Dehydrated Zeolites X and Y Monitored by Modulus Spectroscopy », *Journal of Porous Materials*, vol. 6, n^o. 1, p. 33-40, 1999.
- [20] U. Simon et M. E. Franke, « Electrical properties of nanoscaled host/guest compounds », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 41, n^o. 1-3, p. 1-36, 2000.
- [21] A. Abdoulaye, S. S. Soulayman, G. Chabanis, J. C. Giuntini, et J. V. Zanchetta, « Polarization conductivity in dehydrated zeolites NaY and HY », *Microporous Materials*, vol. 8, n^o. 1-2, p. 63-68, 1997.
- [22] J. M. Kalogeras et A. Vassilikou-Dova, « Molecular Mobility in Microporous Architectures: Conductivity and Dielectric Relaxation Phenomena in Natural and Synthetic Zeolites », *Crystal Research and Technology*, vol. 31, n^o. 6, p. 693-726, 1996.
- [23] G. Chabanis, A. Abdoulaye, J. C. Giuntini, J. V. Zanchetta, F. Di Renzo, et J. Vanderschueren, « Dielectric properties of an NaX zeolite as a function of the hydration state », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, n^o. 22, p. 4085-4090, 1997.

- [24] A. Abdoulaye, J. V. Zanchetta, F. Di Renzo, J. C. Giuntini, J. Vanderschueren, et G. Chabanis, « Dielectric properties of faujasites: comparison between types X and Y during dehydration », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 34, n^o. 3, p. 317-325, 2000.
- [25] T. Ohgushi et K. Ishimaru, « Dielectric properties of dehydrated NaA zeolite, analyses and calculation of dielectric spectra », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n^o. 15, p. 3229-3234, 2001.
- [26] T. Ohgushi, S. Komarneni, et A. Bhalla, « Mechanism of Microwave Heating of Zeolite A », *Journal of Porous Materials*, vol. 8, n^o. 1, p. 23-35, 2001.
- [27] T. Ohgushi, K. Ishimaru, et Y. Adachi, « Movements and Hydration of Potassium Ion in K-A Zeolite », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n^o. 6, p. 2468-2474, 2009.
- [28] T. Ohgushi, Y. Sakai, Y. Adachi, et H. Satoh, « Comparisons between Measured and Calculated Properties in the Microwave Heating of Na-A, K-A, and Na,Ca-A Zeolites », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n^o. 19, p. 8206-8210, 2009.
- [29] T. Ohgushi et T. Numata, « Importance of Site III Cation of Zeolite A in Microwave Heating », *Journal of Porous Materials*, vol. 10, n^o. 4, p. 207-211, 2003.
- [30] A. Chapoton, G. Ravalitera, M. Choquet, B. Vandorpe, et L. Gengembre, « Sur la décomposition par ordinateur et l'interprétation des domaines d'absorption « moyennes fréquences » de plusieurs zéolithes synthétiques A, obtenues par échanges de cations », *Revue de Physique Appliquée*, vol. 10, n^o. 3, p. 12, 1975.
- [31] G. Ravalitera, J.-C. Carru, et A. Chapoton, « Interpretation of the ?intermediate frequency? dielectric spectra of synthetic zeolites X », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, vol. 73, p. 843, 1977.
- [32] J.-M. Thiebaut, C. Akyel, G. Roussy, et R. G. Bosisio, « Dehydration and dielectric permittivity measurements of a porous, inorganic material (13X zeolite) heated with microwave power », *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 37, n^o. 1, p. 114-120, 1988.
- [33] G. Roussy, A. Zoulalian, M. Charreyre, et J. M. Thiebaut, « How microwaves dehydrate zeolites », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, n^o. 23, p. 5702-5708, 1984.
- [34] U. Kaatze, « The dielectric properties of water in its different states of interaction », *Journal of Solution Chemistry*, vol. 26, n^o. 11, p. 1049-1112, 1997.
- [35] J. B. Hasted, *Aqueous dielectrics*. Chapman and Hall [Distributed in the U.S.A. by Halsted Press, a division of J. Wiley & Sons, New York, 1973.
- [36] G. P. Johari et E. Whalley, « The dielectric relaxation time of ice V, its partial anti-ferroelectric ordering and the role of Bjerrum defects », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, n^o. 7, p. 3274, 2001.
- [37] F. Torrens et G. Castellano, « Net charge and polarizability of zeolitic Brønsted acidic sites », *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 107, n^o. 13, p. 2378-2383, 2007.
- [38] J.-P. Bellat et al., « Unusual Hysteresis Loop in the Adsorption-Desorption of Water in NaY Zeolite at Very Low Pressure », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n^o. 19, p. 8287-8295, 2009.
- [39] A. Di Lella et al., « Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, n^o. 46, p. 5396, 2006.
- [40] K. Shirono, A. Endo, et H. Daiguji, « Molecular Dynamics Study of Hydrated Faujasite-Type Zeolites », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n^o. 8, p. 3446-3453, 2005.
- [41] D. A. Faux, « Molecular Dynamics Studies of Hydrated Zeolite 4A », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n^o. 37, p. 7803-7808, 1999.
- [42] W. Kamitakahara et N. Wada, « Neutron spectroscopy of water dynamics in NaX and NaA zeolites », *PHYSICAL REVIEW E Phys Rev E*, vol. 77, p. 10, 2008.
- [43] T. Frising et P. Leflaive, « Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 114, n^o. 1-3, p. 27-63, 2008.
- [44] B. Boddenberg, G. U. Rakhmatkariev, S. Hufnagel, et Z. Salimov, « A calorimetric and statistical mechanics study of water adsorption in zeolite NaY », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, n^o. 17, p. 4172-4180, 2002.
- [45] J. O. Bockris, « Ionic solvation », *Quarterly Reviews, Chemical Society*, vol. 3, n^o. 2, p. 173, 1949.
- [46] K.-C. Kao, *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Academic Press, 2004.
- [47] R. Vila, M. González, J. Mollá, et A. Ibarra, « Dielectric spectroscopy of alumina ceramics over a wide frequency range », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 253, n^o. 1-3, p. 141-148, 1998.
- [48] W. Zhou et K. Zhao, « Confirmation of water mechanism in zeolite electrorheological fluid by dielectric spectroscopy », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, n^o. 28-30, p. 1522-1525, 2010.
- [49] K. Klier, J. H. Shen, et A. C. Zettlemoyer, « Water on silica and silicate surfaces. I. Partially hydrophobic silicas », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, n^o. 11, p. 1458-1465, 1973.

- [50] B. Hunger, O. Klepel, C. Kirschhock, M. Heuchel, H. Toufar, et H. Fuess, « Interaction of Water with Alkali-Metal Cation-Exchanged X Type Zeolites: A Temperature-Programmed Desorption (TPD) and X-ray Diffraction Study† », *Langmuir*, vol. 15, n^o. 18, p. 5937-5941, 1999.
- [51] « Dielectric Constant, Strength, & Loss Tangent - RF Cafe », <http://www.rfcafe.com/references/electrical/dielectric-constants-strengths.htm>. [En ligne]. Available: <http://www.rfcafe.com/references/electrical/dielectric-constants-strengths.htm>. [Accédé: 25-août-2011].
- [52] P. J. Petersan et S. M. Anlage, « Measurement of resonant frequency and quality factor of microwave resonators: Comparison of methods », *Journal of Applied Physics*, vol. 84, n^o. 6, p. 3392, 1998.
- [53] S. Aparicio et R. Alcalde, « Microwave dielectric spectroscopy of pure and mixed aromatic ester solvents », *PMC Physics B*, vol. 1, n^o. 1, p. 4, 2008.
- [54] J. Sheen, « Comparisons of microwave dielectric property measurements by transmission/reflection techniques and resonance techniques », *Measurement Science and Technology*, vol. 20, n^o. 4, p. 042001, 2009.
- [55] B. D. ROEBUCK, S. A. GOLDBLITH, et W. B. WESTPHAL, « DIELECTRIC PROPERTIES OF CARBOHYDRATE-WATER MIXTURES AT MICROWAVE FREQUENCIES », *Journal of Food Science*, vol. 37, n^o. 2, p. 199-204, 1972.
- [56] I. Polaert, L. Estel, R. Huyghe, et M. Thomas, « Adsorbents regeneration under microwave irradiation for dehydration and volatile organic compounds gas treatment », *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, n^o. 3, p. 941-948, 2010.
- [57] E. Buncl et J. L. M. Abboud, « CRITICAL COMPILATION OF SCALES OF SOLVENT PARAMETERS . PART I . PURE , NON-HYDROGEN BOND DONOR SOLVENTS Critical compilation of scales of solvent parameters . Part I . Pure , non-hydrogen bond », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 71, n^o. 4, p. 645-718, 1999.
- [58] Y. Wu, X. Zhao, F. Li, et Z. Fan, « Evaluation of Mixing Rules for Dielectric Constants of Composite Dielectrics by MC-FEM Calculation on 3D Cubic Lattice », *Journal of Electroceramics*, vol. 11, n^o. 3, p. 227-239, 2003.
- [59] C. Laborde-Boutet, G. Joly, A. Nicolaos, M. Thomas, et P. Magnoux, « Selectivity of Thiophene/Toluene Competitive Adsorptions onto NaY and NaX Zeolites », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n^o. 20, p. 6758-6764, 2006.
- [60] X. Wu, J. R. Thomas, et W. A. Davis, « Control of thermal runaway in microwave resonant cavities », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n^o. 6, p. 3374, 2002.

III. ADSORPTIONS SOUS IRRADIATION MICRO- ONDES

1. OBJECTIFS

La seconde partie expérimentale de cette thèse a pour objectif d'évaluer l'influence de l'application d'un champ micro-ondes sur la co-adsorption de mélanges binaires polaire/apolaire en phase gazeuse sur des zéolithes. Comme exposé dans l'étude bibliographique précédente qui concerne les permittivités: les phénomènes de polarisation induits par l'interaction d'une onde centimétrique avec la matière dépendent de plusieurs propriétés du système.

La nature de l'adsorbant est un point primordial : dans le cas des zéolithes, elle est définie par sa structure et sa composition chimique. La composition chimique détermine le nombre de charges externes (cations) présentes dans la zéolithe qui neutralisent la charge négative de la structure. Les cations, de nature alcaline, modifient les interactions avec les adsorbats et interagissent directement avec le champ électrique en créant un phénomène de conductivité électrique dans la structure par saut entre les différents sites actifs. La nature chimique des cations ainsi que le réseau cristallin de la zéolithe ont une influence sur ces interactions.

Le second point essentiel du système concerne la nature des adsorbats employés. Les molécules adsorbables, de prime abord en phase gazeuse, n'interagissent pas avec l'onde micro-ondes. Elles sont désorganisées et leurs temps de relaxation sont très courts, cause de l'agitation moléculaire. Lors de son passage à l'état adsorbé, soit sous une forme condensée, une organisation moléculaire se structure et permet l'interaction des molécules avec une onde micro-onde :

- Si la molécule adsorbée est polaire, donc disposant d'un moment dipolaire, elle pourra alors s'aligner sur le champ électrique, et créer une hystérésis diélectrique. Ce retard à l'alignement, conséquence de la force du moment dipolaire et des interactions avec la structure de l'adsorbant, entraîne une conversion énergétique de l'onde en chaleur. Une molécule polaire peut avoir également un second effet. Comme décrit précédemment pour la molécule d'eau une solvation des cations de la zéolithe a lieu. Un haut niveau de solvation important peut provoquer une amplification du phénomène de conductivité électrique.
- Si l'adsorbat est apolaire, les pertes diélectriques de l'adsorbant ne s'en trouvent pas amplifiées et la conversion en chaleur de l'onde ne se trouve que peu modifiée.

Ce sont ces mécanismes d'interaction que nous souhaitons mettre à profit dans le cas d'adsorptions compétitives de couple d'adsorbats polaire/apolaire. Les interactions préférentielles entre adsorbats polaires et l'onde électromagnétique semblent avoir démontré leur potentiel à favoriser l'adsorption des composés apolaires (transparents aux micro-ondes) [1–5]. Des mécanismes précis qui régissent alors la co-adsorption ont été proposés suite à des résultats de modélisations moléculaires [6], [7].

L'objectif est donc d'employer une irradiation micro-onde dans le but de limiter l'adsorption de molécules polaires et favoriser l'adsorption de molécules apolaires sur des adsorbants zéolithes. Le but principal est de prouver l'applicabilité de cette méthode et pour cela comparer l'irradiation micro-ondes à un chauffage macroscopique conventionnel. L'échelle d'interaction des micro-ondes, microscopique ou

macroscopique, au cours du chauffage est le point crucial non encore statué [8], [9], mais essentiel pour l'application choisie.

La purification de gaz humides contenant du CO_2 ou des COV est un enjeu actuel important du point de vue environnemental et de la santé. Le CO_2 est un des principaux vecteurs du réchauffement climatique causé par l'activité humaine. Les COV sont, quant à eux, une source de pollution importante dans de nombreux espaces intérieurs confinés : ateliers, bureaux, habitat. Ils sont générés lors de leur utilisation ou sécrétés par les matériaux constituant l'habitat. Nous nous sommes donc intéressés au cas de deux couples : $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ et toluène/ H_2O . Dans le cas de ces deux couples, la molécule d'eau est l'adsorbat polaire. Non nocive, son extraction n'est parfois pas toujours nécessaire et coûteuse du fait de l'énergie de régénération supplémentaire à fournir. Dans le cas des zéolithes (FAU et LTA), adsorbants plutôt polaires, son adsorption est bien souvent favorisée au regard d'autres molécules moins polaire ou apolaire. Dans un premier temps l'installation et la méthode expérimentale employées seront détaillées. A l'aide de cette installation, différentes co-adsorptions, sous chauffages micro-onde et conventionnel, ont été réalisés et comparés en terme de capacités d'adsorption et sélectivités des solides employés vis-à-vis des adsorbats polaires et apolaires. Des conclusions sur les mécanismes d'interactions onde-matière au cours de ces co-adsorptions seront alors faites.

2. OUTIL EXPERIMENTAL

2.1. SCHEMA DE L'INSTALLATION

L'installation d'adsorption sous irradiation micro-ondes des couples polaires/apolaires (figure III-1) est composée de différents modules. Le schéma détaillé du banc d'essai est représenté par suite figure III-4.

- L'analyse par chromatographie gazeuse et capteur d'humidité
- Un générateur haute-tension couplé à un magnétron à 2.45 GHz
- Une zone de préparation du courant gazeux par bullage et évaporation afin d'obtenir des compositions précises
- Une zone d'irradiation placée au sein d'un guide d'onde
- Un PC de contrôle et de supervision de l'installation



Figure III-1 Vue d'ensemble de l'installation

2.2. PREPARATION DES GAZ

L'azote est utilisé comme gaz vecteur des adsorbats. Celui-ci est préalablement déshydraté par passage dans une colonne de desséchant remplie de zéolithe 4A. Après cette déshydratation le débit du courant gazeux d'azote est contrôlé par un débitmètre massique Brooks et est ajustable suivant les débits et concentrations souhaitées.

Le chargement du courant gazeux en espèces volatiles est assuré de différentes manières :

- Pour le CO₂, le courant d'azote est mélangé avec un courant de CO₂ gazeux pur dont le débit massique est ajusté à l'aide d'un autre débitmètre massique Brooks.
- Dans le cas de l'eau, le courant d'azote traverse une colonne garnie remplie d'eau. La température de l'eau contenue dans cette colonne est régulée à l'aide d'un fluide caloporteur (eau-glycol) dans l'enveloppe de la colonne et contrôlé via un groupe froid Lauda®. La température permet un contrôle du niveau de saturation du courant d'azote en eau.
- Le chargement en toluène lui est assuré à l'aide d'un débitmètre massique liquide de type Coriolis (Brooks Quantim) relié à un évaporateur maintenu à une température constante de 120°C dans lequel vient circuler le courant d'azote.

La composition du courant gazeux ainsi créé est analysée en ligne à l'aide de différentes technologies :

- La concentration en CO₂ est mesurée à l'aide d'un capteur proche infrarouge Vaisala GMT221 [10] sur une plage de 0 à 20 % molaire (volumique).
- La concentration en H₂O est mesurée à l'aide d'humidité Vaisala HMT330 [11] fonctionnant sur une technologie d'adsorption sur une plage de 0 à 24000 ppm_v molaires ($\pm 1\%$ de la valeur mesurée).
- La concentration en toluène est déterminée par chromatographie en phase gazeuse, qui à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme, détecte uniquement le toluène dans le courant gazeux. La réponse de ce détecteur a été préalablement étalonnée à l'aide du débitmètre massique coriolis.

2.3. REACTEUR D'ADSORPTION

Le réacteur dans lequel est réalisée l'adsorption est un tube en verre (figure III-2), d'une hauteur de 26 cm pour un diamètre interne de 2,9 cm. Le courant gazeux circule du bas vers le haut. Celui-ci est uniformément réparti sur l'ensemble du diamètre du réacteur à l'aide d'un fritté en verre de porosité 0.0. Le lit d'adsorbant, d'un volume de 20 à 30 cm³ (3 à 4,3 cm de hauteur) est disposé à la surface du fritté. La température au centre du lit est mesurée à l'aide d'une fibre optique insérée dans un doigt de gant de 6 mm de diamètre externe plongeant dans le lit. Le réacteur est placé dans une cheminée traversant un guide d'onde WR340. Les micro-ondes à 2,45 GHz se propagent dans le guide dans un mode TE_{10p} (figure III-3) sous forme d'ondes stationnaires.

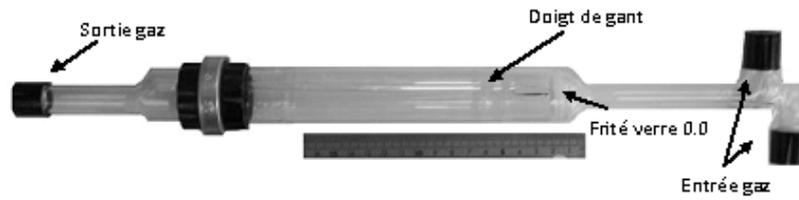


Figure III-2 Réacteur d'adsorption

Les micro-ondes sont émises par un générateur 2,45 GHz micro-ondes de marque Sairem (GMP 20K/SM) pouvant délivrer jusqu'à 2000W de puissance. L'absorption optimale de l'énergie micro-ondes par le lit d'adsorbant est obtenue en réglant le piston d'accord situé à l'extrémité du guide d'onde : son déplacement permet, par allongement ou diminution de la longueur du guide, de déplacer les maximums de champs \vec{E} , un maximum de puissance absorbée à l'instant initial est obtenu pour une certaine position du piston. La longueur du guide est ainsi fixée au cours des expérimentations. Les propriétés diélectriques du milieu étant variables avec les quantités adsorbées et la température, la puissance absorbée évolue donc pendant l'expérimentation. Des sondes de puissance situées en aval du magnétron ainsi qu'en aval de charge à eau permettent respectivement de connaître les niveaux de puissance incidente et réfléchie, la puissance absorbée par le milieu est ainsi déduite par différence.

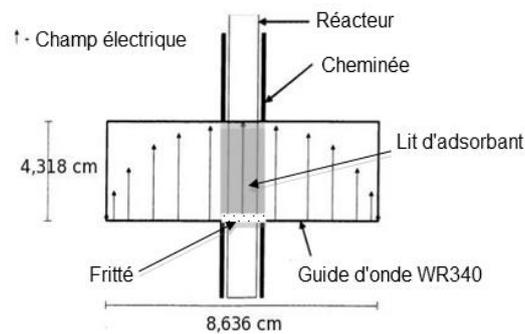


Figure III-3 Coupe transverse du guide d'onde au niveau de la cheminée

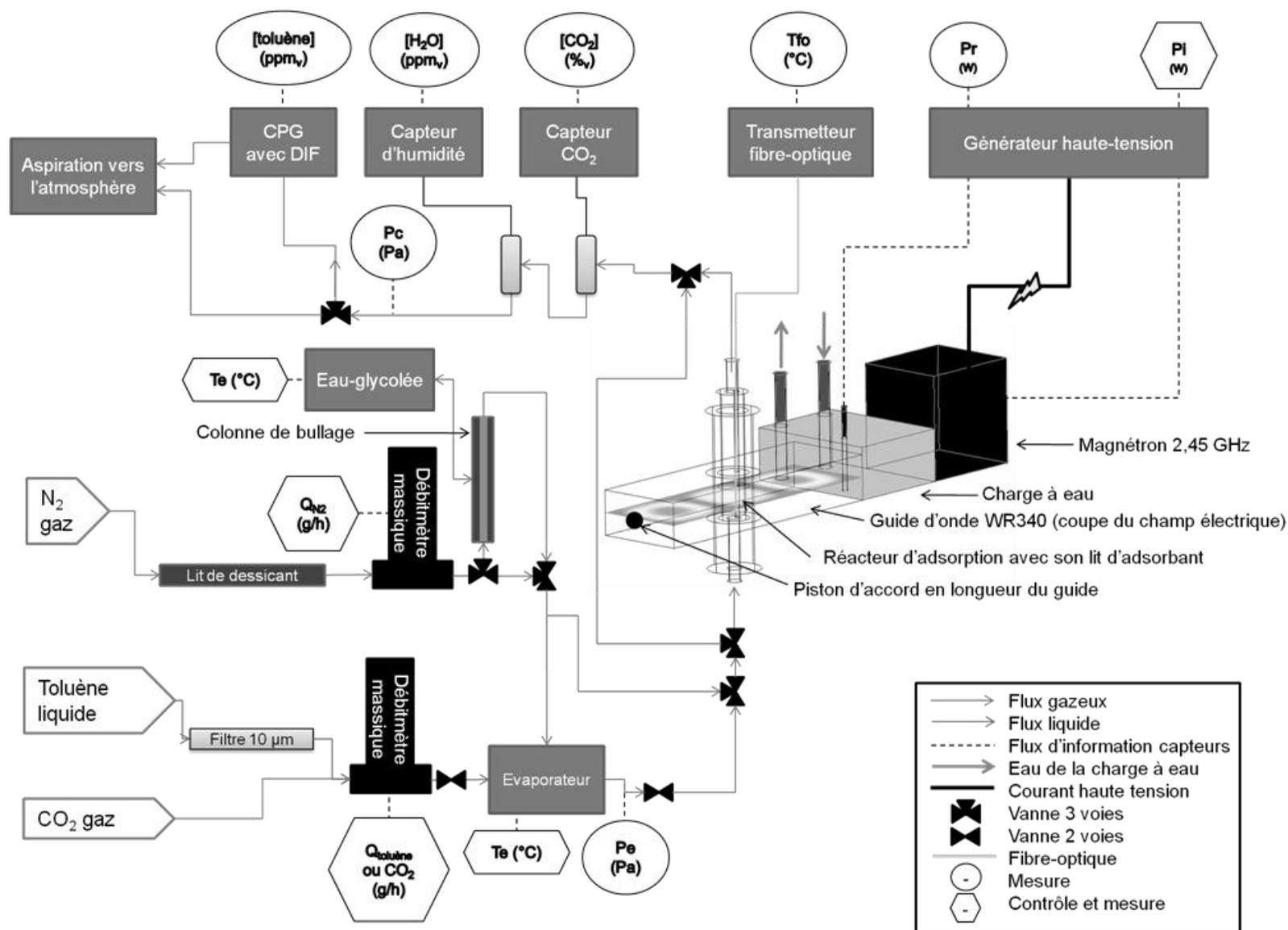


Figure III-4 Schéma détaillé de l'installation d'adsorption sous micro-onde

2.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans le but de mesurer les sélectivités d'adsorptions compétitives des binaires polaire/apolaire, différentes étapes sont nécessaires. Dans une première étape le solide adsorbant est déshydraté, puis selon le couple, une pré-étape d'adsorption mono-constituant a lieu avant d'effectuer la co-adsorption à proprement parler. Les différentes masses adsorbées sont alors déduites ou mesurées pour déterminer les sélectivités d'adsorption.

2.4.1. DESHYDRATATION DES SOLIDES

Cette étape permet la désorption des composés adsorbés en surface de l'adsorbant (principalement de l'eau). Cette déshydratation est soit réalisée en l'exposant pendant une nuit dans une étuve à 230 °C ou à l'aide d'une irradiation micro-ondes jusqu'à 100 W absorbés sous courant d'azote sec. Dans tous les cas, la quantité d'adsorbats qui reste présente en surface est contrôlée par une analyse thermogravimétrique (SDT-TA instrument) réalisée pour une montée en température allant jusqu'à 450 °C à une vitesse de 20 °C/min sous balayage d'azote sec. La masse ainsi mesurée sera considérée comme une masse d'eau résiduelle initialement présente $m_{eau-adsorbée}(t = 0)$.

2.4.2. CHARGEMENT MONOCONSTITUANT

Dans le cas des co-adsorptions CO₂/H₂O où les faibles quantités adsorbées en CO₂ ne permettent pas une mesure directe par l'intégration temporelle des courbes de percée ou tout simplement lorsque la connaissance de la quantité adsorbable en adsorption simple est souhaitée on procède ainsi.

Le solide préalablement déshydraté est placé dans le réacteur. Un courant gazeux à concentration fixée en entrée traverse le réacteur. L'adsorption de l'espèce adsorbable (H₂O, CO₂ ou toluène) s'effectue. Aucune concentration en espèce adsorbable n'est alors détectée en sortie du réacteur. La température de celui-ci augmente suivant l'exothermicité de la réaction d'adsorption. Après un temps qui dépend de la capacité d'adsorption du solide, de la concentration en entrée et du débit gazeux, la concentration de l'espèce ré-augmente en sortie du réacteur jusqu'à atteindre la valeur d'entrée, tout comme sa température. L'intégration de la courbe de percée de l'espèce adsorbée et/ou la pesée du réacteur permettent de déterminer la masse adsorbée [III-1].

$$m_{i_adsorbée}(t) = Q_v \left(\int_0^t C_{m.i-entrée} dt - \int_0^t C_{m.i-sortie} dt \right) = m_{réacteur}(t) - m_{réacteur}(t = 0) \quad [III-1]$$

2.4.3. CO-ADSORPTIONS

Dans le cas de l'adsorption du couple CO₂/H₂O, le solide adsorbant a subi préalablement à l'étape de co-adsorption l'étape précédente pour une pression partielle donnée de CO₂. Le mélange CO₂/H₂O est ensuite envoyé vers le réacteur pour des pressions partielles choisies. Le déroulement de la co-adsorption s'effectue sans ou avec chauffage. Ce chauffage peut être créé à l'aide d'une irradiation micro-ondes ou via un balayage d'air chaud en paroi du réacteur. L'intégration de la courbe de percée pour l'eau ainsi que la pesée du réacteur avant et après adsorption permet de mesurer la masse d'eau [III-2] adsorbée sur le solide et de déduire par différence une masse de CO₂ [III-3].

$$m_{eau-adsorbée}(t) = m_{eau-adsorbée}(t = 0) + Q_v \left(\int_0^t C_{m.eau-entrée} dt - \int_0^t C_{m.eau-sortie} dt \right) \quad [III-2]$$

$$m_{CO2_adsorbée}(t_{final}) = (m_{réacteur}(t) - m_{réacteur}(t = 0)) - m_{eau-adsorbée}(t) + m_{CO2_adsorbée}(t = 0) [III-3]$$

Cette masse de CO₂ ainsi déterminée n'est malheureusement pas assez précise [III-3] du fait notamment des faibles masses de CO₂ adsorbées qui sont du même ordre de grandeur que l'incertitude du capteur d'humidité. Aussi, il est nécessaire d'effectuer une désorption sous micro-ondes du lit chargé en CO₂ et H₂O sous faible débit d'azote. La faible énergie d'adsorption des molécules de CO₂ permet leur désorption rapide, en moins d'une minute, avant que la majorité de la désorption en eau n'intervienne. Le pic de désorption ainsi concentré en CO₂ peut être alors directement intégrable [III-4] et donne accès à la masse de CO₂ adsorbée au cours de la co-adsorption. La validation de cette méthode de mesure est détaillée en annexe 3-1.

$$m_{CO_2\text{-adsorbée}}(t_{final}) = Q_v \int_0^t C_{m.eau\text{-sortie}} dt \quad [III-4]$$

Dans le cas de l'adsorption du binaire toluène/eau, la première étape d'adsorption n'est pas nécessaire. Les quantités adsorbées en toluène sont suffisamment importantes comparativement à l'eau pour que le temps d'intégration soit du même ordre de grandeur et de plus, les concentrations sont suffisamment élevées comparativement à la précision du DIF [III-5].

$$m_{toluène\text{-adsorbée}}(t) = Q_v \left(\int_0^t C_{m.toluène\text{-entrée}} dt - \int_0^t C_{m.toluène\text{-sortie}} dt \right) \quad [III-5]$$

3. ADSORPTIONS COMPETITIVES DE BINAIRES

3.1. CHOIX DES BINAIRES

Pour concurrencer l'adsorption de l'eau, deux adsorbats apolaires toluène et CO₂ ont été choisis à la fois, pour leurs contrastes en taille moléculaire mais également en terme d'énergie d'adsorption qu'ils mettent en jeu sur les zéolithes (tableau III-1).

Tableau III-1 enthalpies d'adsorption sur NaX

Adsorbat	Enthalpie d'adsorption ΔH (kJ/mol) sur NaX à 293K
H ₂ O	-(51-100) [12] variables avec le niveau d'adsorption
CO ₂	-35 [13]
Toluène	-82 [14]

Dans le cas des adsorptions compétitives CO₂/H₂O ou toluène/H₂O, nous cherchons à déterminer comment l'irradiation micro-ondes affecte la co-adsorption en termes de capacité et de sélectivité. En cela, nous nous intéressons plus particulièrement aux différences possibles avec une méthode chauffage conventionnelle où seule la température peut contrôler les sélectivités d'adsorption via les équilibres thermodynamiques : en chauffage classique, la température apparente est considérée comme proche de la température microscopique. Au contraire, dans le cas du chauffage micro-ondes des gradients de température à cette échelle peuvent exister [6]. Les températures apparentes (macroscopiques) ne contrôlent plus alors la thermodynamique d'adsorption. Concernant le choix des adsorbats, outre l'intérêt de la séparation, pour observer aisément la particularité des micro-ondes, il s'agit également de choisir des couples apolaire/polaire dont les enthalpies suivent la règle suivante: $|\Delta H_{ads}^{polaire}| \leq |\Delta H_{ads}^{apolaire}|$.

- Ainsi, une augmentation de la température du système favorise thermodynamiquement et théoriquement l'adsorption du composé polaire au détriment du composé apolaire.

- Sous micro-ondes au contraire l'irradiation sélective des composés polaires favorise la dissipation d'énergie à leur niveau créant des gradients thermiques entre les composés apolaires et polaires à la surface du solide. Une augmentation globale de la température du système doit théoriquement mener à un accroissement de la sélectivité d'adsorption en faveur du composé apolaire.

Cependant, l'eau étant un paramètre généralement imposé dans l'adsorption compétitive sur les zéolithes hydrophiles LTA et FAU, seul le composé apolaire a été choisi. Le CO₂, malgré sa très faible enthalpie d'adsorption, a été choisi pour sa quasi totale non-adsorption [15] lorsqu'il est en compétition avec l'eau sur les adsorbants considérés. Une variation importante de la sélectivité d'adsorption en sa faveur devrait être aisément observable. Par opposition, le toluène a été choisi comme concurrent de l'eau. Leurs enthalpies proches permettent, a priori, d'obtenir des masses adsorbées du même ordre de grandeur. C'est aussi l'un des rares adsorbats apolaires qui peut concurrencer l'enthalpie d'adsorption de l'eau tout en gardant une taille moléculaire satisfaisante avec la stéréosélectivité des zéolithes FAU.

3.2. SOLIDES ADSORBANTS TESTES

Les adsorptions sur banc d'essai ont été effectuées sur quatre solides de différentes natures. Ces solides sont des adsorbants de type zéolithes mis en forme sous forme de sphères ou d'extrudés. Une mise en forme de grain de zéolithes est réalisée par compaction d'un mélange de cristaux de zéolithes ($R_{\text{cristal}} \approx 2 \mu\text{m}$) et d'un liant type argile (kaolinite). Dans le cas des zéolithes utilisées pour leurs propriétés d'adsorption, le liant représente environ 20 % massique du grain. Il forme la phase macroporeuse du grain. Les extrudés de taille importante ont subi un léger broyage leur permettant d'être du même ordre de grandeur que les sphères ($R_{\text{grain}} \approx 0,3 \text{ mm}$). Les zéolithes employées sont des familles LTA (NaA) et FAU (NaX, NaY, DAY₃₀). Ils balayent un ratio nSi/ nAl de faible à grande valeur, soit des zéolithes au caractère fortement hydrophile à hydrophobe. Ces zéolithes ont également des valeurs contrastées en ce qui concerne leurs propriétés diélectriques. Les zéolithes hydrophiles, chargées en cations, ont, comme décrit dans le chapitre précédent, des pertes diélectriques conséquentes comparativement aux zéolithes hydrophobes. De plus, les pertes diélectriques des zéolithes à faible ratio nSi/ nAl expriment à la fois la conductivité ionique due aux cations, mais également la polarisation rotationnelle des molécules d'eau contrairement aux zéolithes hydrophobes dont le second point est quasi l'unique cause des pertes diélectriques. Une zéolithe hydrophobe doit donc permettre une sélectivité plus importante des interactions micro-ondes/matière avec les molécules polaires que les zéolithes hydrophiles, dont la conductivité homogénéise le chauffage.

Tableau III-2 Propriétés physicochimiques des zéolithes utilisées en adsorption

Zéolithes	NaA	NaX	NaY	DAY
nSi/ nAl	1	1,3	2,4	30
Forme	Extrudés	billes	Billes	Extrudés
R _{grain} (mm)	[0,5 – 0,25]	0,3	0,3	[0,5 – 0,25]
S _{BET} (m ² g ⁻¹) N ₂		685	639	637
V _{HP} (cm ³ g ⁻¹) N ₂	0,187	0,277	0,271	0,169
V _{MP} (cm ³ g ⁻¹) N ₂	0,054	0,072	0,045	0,312
V _{MP} (cm ³ g ⁻¹) Hg	0,252	0,267	0,265	0,284
V _P (cm ³ g ⁻¹)	0,439	0,616	0,581	0,765
ρ _{grain} (g cm ⁻³) Hg	1,066	1,126	1,146	0,897

3.3. ADSORPTIONS EN LITS FIXES

Dans un premier temps, des adsorptions compétitives pour les différents couples ont été réalisées sans chauffage à une température ambiante de 20 °C. Les données ainsi requises permettent d'évaluer les niveaux d'adsorption des adsorbats sur les différents solides. Des chauffages par irradiation micro-ondes ont ensuite été entrepris en lit fixe au cours d'adsorptions.

3.3.1. ADSORPTIONS SANS CHAUFFAGE

3.3.1.1. PERCEES MONOCONSTITUANTS

Dans le cas de l'adsorption du binaire CO₂/H₂O, il faut rappeler qu'une adsorption préalable du CO₂ à la pression partielle étudiée dans le binaire est effectuée. Celle-ci permettra de juger l'importance du déplacement d'équilibre causé par l'introduction d'eau. Cette étape d'adsorption a été effectuée pour une teneur molaire de 7 % en CO₂ dans le courant d'azote pour les zéolithes NaA, NaX et NaY et 12,5 % pour DAY₃₀ dont la capacité d'adsorption est nettement plus faible que les autres zéolithes. Les percées et évolutions des températures sont représentées figure III-5. Le niveau d'adsorption plus faible en CO₂, de la zéolithe DAY₃₀ s'observe de façon marquée sur les percées et est dû à son faible nombre de cations qui jouent un rôle important dans le cas des autres zéolithes par des interactions électrostatiques avec le moment quadripolaire [16] dont dispose le CO₂. La zéolithe NaX est celle dont le niveau d'adsorption est le plus favorable vis-à-vis du CO₂, et ce, de par son nombre de cations, mais également sa structure faujasite dont le volume de la supercage plus élevé que celui de la structure LTA permet d'accueillir davantage de CO₂ dans l'ensemble du volume microporeux.

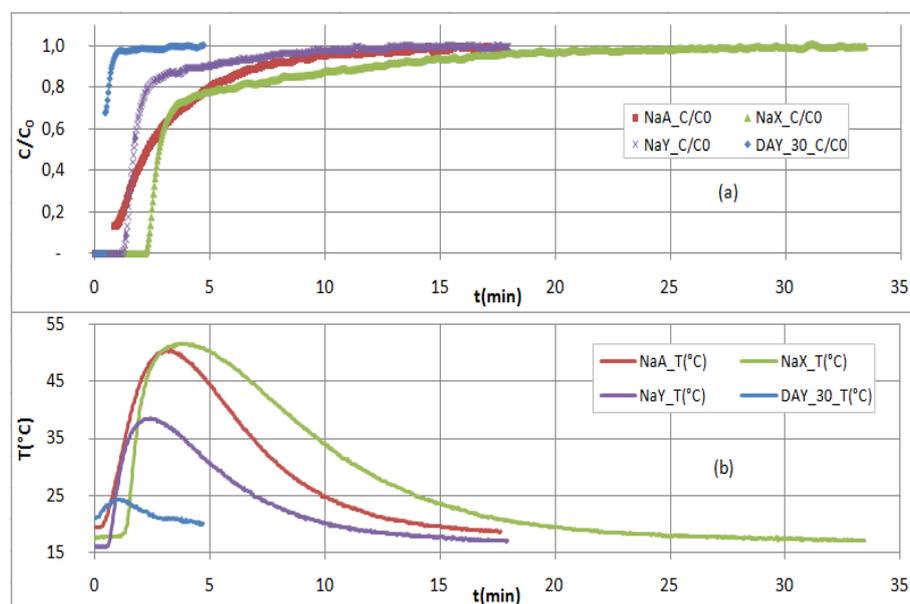


Figure III-5 Adsorption en lit fixe de CO₂ à une teneur molaire de ≈7 % (NaX, NaY, NaA), 12,5 % (DAY₃₀): courbes de percées (a) normalisées et températures au centre du lit (b).

Ces observations sont conformes aux données de la littérature [17] qui montrent que la zéolithe NaX est la plus à même à la capture du CO₂ contenu dans un courant d'azote. Les masses adsorbées sont exposées dans le tableau III-3 et montrent cet accord.

Tableau III-3 Capacités d'adsorption en CO₂ des différents adsorbants T≈20 °C

Adsorbant		NaA	NaX	NaY	DAY ₃₀
Pourcentage molaire en CO ₂ (y) (%) _v		7,0	6,9	7,0	12,5
Capacité d'adsorption en CO ₂ (q)	Ces travaux (mg/gAdsorbant)	81	103	65	10
	[17]22 °C (mg/gAdsorbant)		101	66	13,2 (DAY ₅)

Dans le cas du toluène utilisé en concurrence de l'eau des adsorptions simples pour une pression partielle de toluène donnée ont également été effectuées (tableau III-4, figure III-6) même si les solides ainsi chargés ne seront pas employés pour l'adsorption du binaire. Ces adsorptions se sont limitées aux adsorbants NaX, NaY et DAY₃₀ de par la stéréosélectivité de la zéolithe NaA défavorable à l'adsorption du toluène. Dans le cas de NaX, des équilibres pour différentes teneurs molaires ont été effectués (7524-22253ppm_v).

Tableau III-4 Capacités d'adsorption en toluène des différents adsorbants

Adsorbant		NaX					NaY	DAY ₃₀
Volumes méso+microporeux (cm ³ /g)		0,372					0,316	0,481
Teneur molaire en toluène (ppm) _v		14100	7524	14937	17863	22253	14447	14580
Température d'équilibre (°C)		20	24			22	20	
Capacité d'adsorption en toluène (q _{toluène})	(mg/gAdsorbant)	205	200	204	209	218	198	285

Les interactions intervenant entre la molécule de toluène et la surface des adsorbants sont principalement de type Van Der Waals [18], [19] et faiblement électrostatiques entre le cycle aromatique et les cations de la structure. Aussi, les zéolithes hydrophobes disposant de volumes micro- et/ou mésoporeux importants sont favorables à l'adsorption du toluène comme peut l'être la zéolithe DAY₃₀. La normalisation des masses adsorbées sur les volumes poreux des différents adsorbants mène à des niveaux d'adsorption similaires.

Les niveaux de température atteints dans le lit sont similaires à ceux obtenus précédemment dans le cas du CO₂. En effet, malgré des enthalpies d'adsorptions très différentes (tableau III-1), la concentration dans le courant gazeux, très largement inférieure dans le cas du toluène de par sa faible pression de vapeur saturante, impose des durées d'adsorption doublées pour des capacités molaires d'adsorption équivalentes à celles du CO₂.

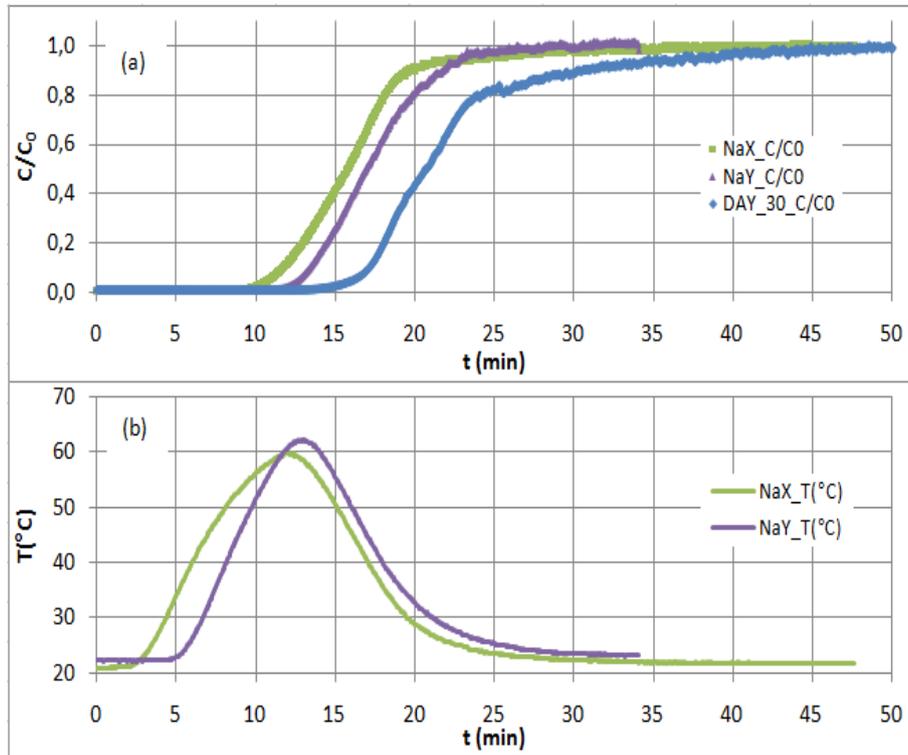


Figure III-6 Adsorption de toluène $\approx 14500\text{ppm}_v$: courbe de percées (a) et températures (b) au centre du lit sur NaX, NaY, DAY₃₀ (température absente).

Afin de comparer nos valeurs à celles de la bibliographie, une correction des données est nécessaire [III-6] pour normaliser le solide par son volume poreux et sa surface spécifique. Les résultats sont bien comparables aux données référencées (tableau III-5).

$$m_{\text{toluène-adsorbée}}(\text{Réf}_{\text{corrigée}}) = \frac{S_{\text{BET}}(\text{ces travaux})}{S_{\text{BET}}(\text{Réf})} * \frac{V_{\text{poreux}}(\text{ces travaux})}{V_{\text{poreux}}(\text{Réf})} * m_{\text{toluène-adsorbée}}(\text{Réf}) \quad [\text{III-6}]$$

Tableau III-5 Comparaison des capacités d'adsorption observées en toluène/ références

Adsorbant		NaX		DAY	
Références		Ces travaux	[20]	Ces travaux	[18]
Propriétés des solides	nSi/nAl	-	-	30	20
	$V_{\text{poreux}}(\text{cm}^3/\text{g})$	-	-	0,765	0,268
	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	-	-	637	704
Facteur correctif		-	-	2,58	
Teneur molaire en toluène	$(\text{ppm})_v$	22253	saturation 37500		
Température	(°C)	24	25	21	25
Capacité d'adsorption	$(\text{mg}/\text{g Adsorbant})$	218	230	285	284

3.3.1.2. ADSORPTIONS COMPETITIVES

Les résultats obtenus précédemment dans le cadre d'adsorptions mono-constituant semblent clairement démontrer que l'adsorption du CO₂ est la plus favorable sur NaX. Au contraire dans le cas du toluène, DAY₃₀ est la plus

appropriée du fait de son volume poreux. Nous allons voir ce qu'il en est dans le cas d'adsorptions concurrencées par l'eau.

PERCEES ET EVOLUTIONS DES TEMPERATURES

Dans le cas de l'adsorption du binaire $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, dont les percées sont représentées figure III-7 et les évolutions en température figure III-8 sur les différents adsorbants, l'adsorption se déroule en deux étapes. Les adsorbants ont été préalablement saturés en CO_2 (tableau III-3). Lors de l'introduction du binaire, une désorption de CO_2 est observée d'une manière plus ou moins importante sur l'ensemble des solides. Malgré la faible précision de la courbe d'évolution en concentration de CO_2 il n'est pas hasardeux de dire que le CO_2 contenu sur la zéolithe NaX désorbe le plus et sur la zéolithe DAY₃₀ le moins. Initialement la zéolithe NaX avait adsorbé le plus de CO_2 et le moins pour DAY₃₀. L'introduction d'une pression partielle d'eau dans le système tend à déplacer l'équilibre en faveur de l'eau, et d'une manière plus importante sur les zéolithes plus hydrophiles qu'hydrophobes et donc favorise la désorption du CO_2 présent. L'adsorption de l'eau est elle, du même ordre d'importance pour les zéolithes hydrophiles (NaX, NaY et NaA), beaucoup plus faible pour la zéolithe DAY₃₀.

Les évolutions en température (figure III-8), montrent une exothermicité de la réaction très importante dans le cas de NaX, plus faible, mais plus étalée dans le temps pour NaY et NaA, jusqu'au début de la percée de l'eau, même s'il faut relier les températures atteintes aux masses adsorbées. Au contraire, l'exothermicité dans le cas de DAY₃₀, est faible et brève. Ceci peut s'expliquer par une faible enthalpie d'adsorption de l'eau sur DAY₃₀, mais également par une adsorption dans les micropores puis au sein de son large volume mésoporeux dont la chaleur d'adsorption est nettement plus faible.

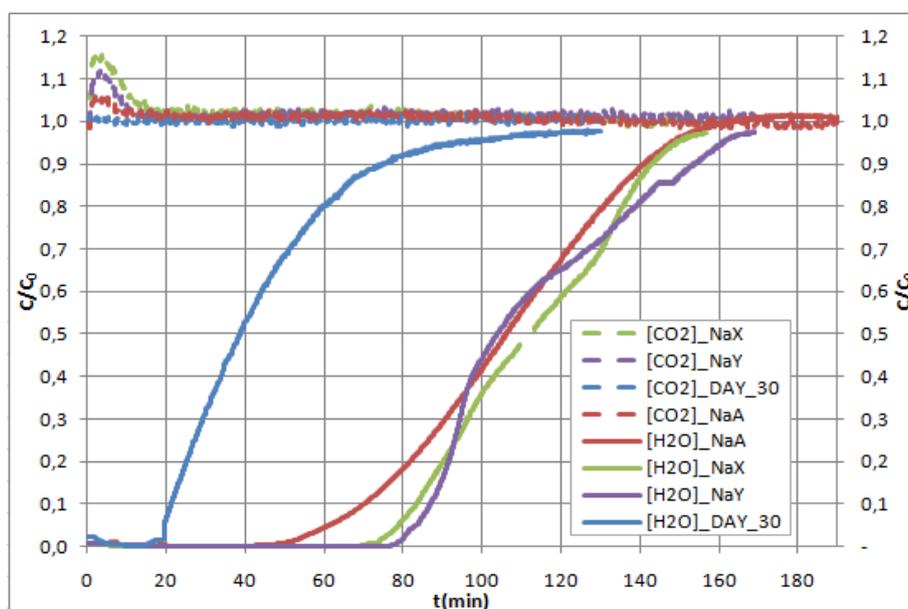


Figure III-7 Adsorptions ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$) sur NaA, NaX, NaY($\approx 7\%/10200\text{ppm}_v$) et DAY₃₀($12,4\%/5068\text{ppm}_v$) sans chauffage à température ambiante: courbes de percées.

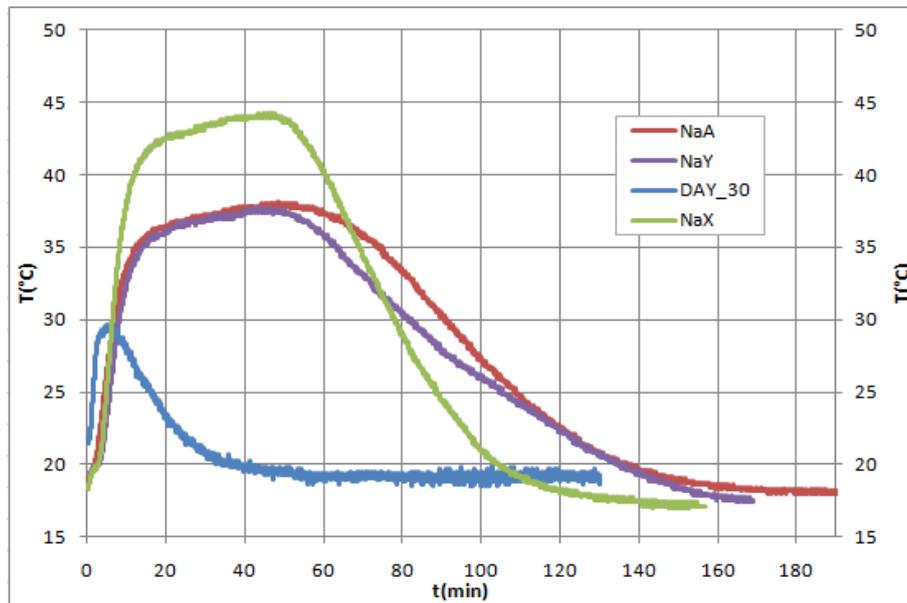


Figure III-8 Adsorptions (CO₂/H₂O) sur NaA, NaX, NaY(≈7%/10200ppm_v) et DAY₃₀(12,4 %/5068ppm_v) sans chauffage à température ambiante: évolution de la température centrale du lit.

Dans le cas de l'adsorption directe du binaire toluène/H₂O, dont les évolutions des concentrations sont représentées figure III-9, et les températures du centre du lit figure III-10, le déroulement de l'adsorption est différent et varie avec le caractère hydrophile de la zéolithe [21].

- Dans un premier temps, le toluène, en plus forte concentration comparée à l'eau (7600ppm_v contre 3700ppm_v), s'adsorbe parallèlement avec celle-ci dans les sites adaptés : le toluène s'adsorbe au niveau des supercages et éventuellement de l'espace mésoporeux, l'eau dans les unités sodalites inaccessibles au toluène.
- Le toluène peut désorber l'eau initialement adsorbée (cas de NaY).
- Lorsque les unités sodalites, où l'adsorption de l'eau est très favorable, sont saturées, l'eau commence à occuper les supercages, lieu d'adsorption initial des molécules de toluène.
 - Dans le cas des zéolithes hydrophiles (NaX, NaY), le toluène précédemment adsorbé désorbe donc pour laisser place à l'adsorption plus favorable de l'eau:
 - les interactions électrostatiques Na⁺-H₂O sont supérieures à celles qui se réalisent entre Na⁺ et le noyau aromatique du toluène.
 - La longue percée observée pour NaY est signe d'une plus grande concurrence entre l'adsorption des molécules de toluène et d'eau. Les zéolithes NaY ne disposent pas de cations en SIII contrairement à NaX. Seuls les cations SII peuvent donc y influencer sur l'adsorption de l'eau dans les supercages. De plus leur nombre est moindre comparé à NaX.
 - Au contraire dans le cas de la zéolithe DAY₃₀, l'eau comble les espaces laissés libres par le toluène, mais sans déplacer l'équilibre initial du toluène du fait de l'absence de cations.

Les courbes d'évolution des températures (figure III-10) sont directement corrélées aux mécanismes d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption sur NaX et NaY, un premier pic exothermique d'adsorption correspond à

l'adsorption rapide et brève du toluène puis un second qui s'étale jusqu'à la percée et qui correspond à l'adsorption de l'eau conjointement à la désorption du toluène (endothermique) et donc de plus faible amplitude. Dans le cas de DAY₃₀, où l'adsorption du toluène et de l'eau s'effectue de manière quasi parallèle et conjointe, seul un pic exothermique est observé, cumulant les deux énergies d'adsorption. Les niveaux de ces pics ne peuvent être réellement comparés du fait des grandes différences de températures ambiantes (16, 24 et 25 °C) observées lors des différentes expériences. Ceci empêche à ce stade, une quelconque discussion sur les enthalpies d'adsorption.

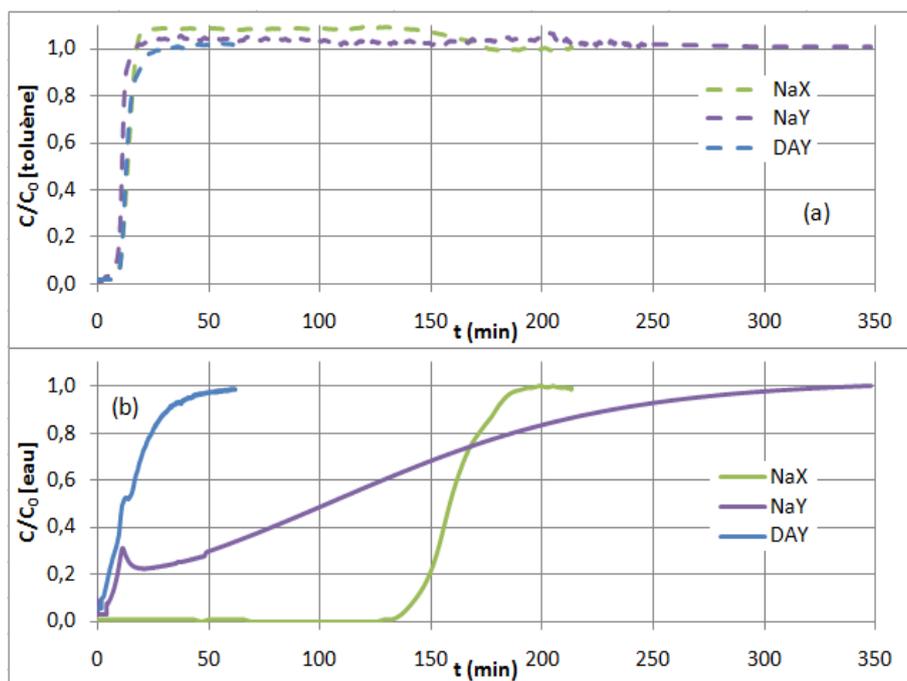


Figure III-9 Adsorptions (toluène/H₂O) sur NaX, NaY et DAY₃₀ ($\approx 7600\text{ppm}_v$ / 3700ppm_v) sans chauffage à température ambiante: courbes de percées toluène (a), eau (b).

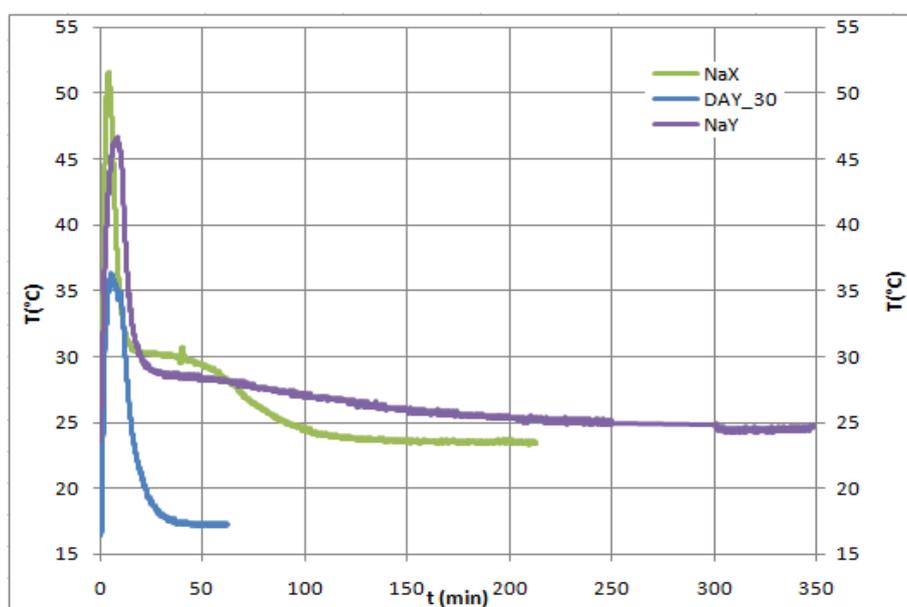


Figure III-10 Adsorptions (toluène/H₂O) sur NaX, NaY et DAY₃₀ ($\approx 7600\text{ppm}_v$ / 3700ppm_v) sans chauffage à température ambiante : évolution des températures.

Issues de l'intégration temporelle sur le débit gazeux des courbes de percées ou d'une postdésorption, les capacités d'adsorption à l'équilibre pour les binaires CO₂/H₂O et toluène/H₂O sont disponibles respectivement (Tableau III-6 et 7). Ces données sont utilisées essentiellement à la détermination de l'intérêt potentiel d'une irradiation micro-onde sur les sélectivités d'adsorption [III-7].

$$\alpha(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}) = \frac{\left(\frac{q_{\text{CO}_2}}{q_{\text{H}_2\text{O}}} \right) / \left(\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}{\left(\frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{H}_2\text{O}}} \right)} \quad [\text{III-7}]$$

On constate que, la co-adsorption du couple CO₂/eau mène, au final, à l'adsorption de traces de CO₂, plus particulièrement pour les zéolithes NaX et NaY. Dans le cas des zéolithes NaA et DAY₃₀, les niveaux d'adsorption en CO₂ sont légèrement supérieurs. Dans le cas de DAY₃₀, son hydrophobicité peut expliquer un volume supérieur disponible pour les molécules de CO₂. Dans le cas de NaA, la structure plus étroite comparée aux faujasites limite la compétition entre molécules d'eau et de CO₂. Pour toutes ces zéolithes, un potentiel important d'amélioration des sélectivités en faveur du CO₂ est possible grâce à une diminution des quantités d'eau adsorbées.

Tableau III-6 Equilibres d'adsorptions et sélectivités CO₂/eau sur NaA, NaX, NaY et DAY₃₀

Adsorbant		NaA	NaX	NaY	DAY
nSi/nAl		1	1,3	2,4	30
<i>Compositions de la phase gazeuse</i> <i>y</i>	<i>ppm_v, H₂O_{in}</i>	9640	10812	10225	5068
	<i>%_v, CO_{2in}</i>	7,0	6,9	7,0	12,4
<i>Capacités d'adsorption</i> <i>q</i>	$\frac{\text{mgH}_2\text{O}}{\text{gAdsorbant}} \text{ eq}$	205	241	248	61
	$\frac{\text{mgCO}_2}{\text{gAdsorbant}} \text{ eq}$	9,0	2	2	6
<i>Sélectivité $\alpha(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O})$</i>		0,0025	0,0005	0,0004	0,0016
<i>Températures du lit</i>	°C	18,2	17,2	17,1	19,3

Concernant les adsorptions toluène/eau (tableau III-7), les niveaux d'adsorption en eau sur les différents adsorbants sont similaires à ceux observés avec le binaire CO₂/eau. Leur diminution peut s'expliquer par la diminution des pressions partielles en eau utilisées. Les quantités adsorbées en composé apolaire (le toluène) ont augmenté, surtout pour DAY₃₀. L'adsorption du toluène est donc bien plus favorable que le CO₂ en compétition avec l'eau, et profite plus largement du caractère hydrophobe [22] de la zéolithe DAY₃₀ ainsi que de son large volume microporeux.

Tableau III-7 Equilibres d'adsorption et sélectivités toluène/eau sur NaX, NaY et DAY₃₀

Adsorbant		NaX	NaY	DAY
nSi/nAl		1,3	2,4	30
<i>Compositions de la phase gazeuse</i> <i>y</i>	<i>ppm_v, H₂O_{in}</i>	3917	3674	3659
	<i>ppm_v, toluene_{in}</i>	7600	7723	7430
<i>Capacités d'adsorption</i> <i>q</i>	$\frac{mgH_2O}{gAdsorbant} eq$	228	207	57
	$\frac{mgtoluène}{gAdsorbant} eq$	36	42	206
<i>Sélectivité α(toluène/H₂O)</i>		0,015	0,019	0,350
<i>Températures du lit</i>	°C	24,0	23,0	16,5

Tout comme dans le cas du couple CO₂/H₂O, l'amélioration de la sélectivité d'adsorption, particulièrement des zéolites hydrophiles aux larges volumes microporeux, serait d'un grand intérêt dans l'extraction de composés COV apolaires contenus dans des gaz humides. Des essais d'irradiation micro-ondes en lit fixe ont donc été réalisés dans cet objectif.

3.3.2. ADSORPTIONS SOUS IRRADIATIONS MICRO-ONDES

3.3.2.1. EVOLUTIONS TEMPORELLES

Des expérimentations de co-adsorption CO₂/H₂O ont été réalisées en lit fixe avec des atmosphères équivalentes à celles employées tableau III-6, mais en maintenant une irradiation micro-ondes de 50W à 2,45 GHz. Le cas de l'irradiation micro-ondes sur le solide NaY est représenté figure III-11 et 12. Les percées, évolutions en température et puissances absorbées pour les autres solides sont également disponibles en annexe 3-2.

On peut décomposer l'adsorption sous micro-ondes du binaire CO₂/H₂O en trois phases. Dans le cas de NaY on a précisé :

- De t=0 à 10 min, la température croît rapidement vers 50 °C, la puissance absorbée par le milieu reste stable et aux alentours de 5W. Cette phase se situe en début d'adsorption, alors que le CO₂ désorbe et l'eau s'adsorbe en remplacement. Cet échauffement peut être attribué au chauffage propre de l'adsorbant sous micro-ondes majoré de l'exothermicité de l'adsorption de l'eau.
- De t=10 à 40 min, la température du lit continue de croître pour tendre vers un maximum de 95 °C. La puissance absorbée par le milieu croit également de 5 à 11W. Ces deux observations sont directement reliées à l'évolution de la permittivité du milieu. Celle-ci augmente avec le niveau de chargement en eau, qui atteint son niveau quasi maximum vers t=40 min et le début de la percée.
- De t=40 min vers l'équilibre final, on se situe dans la phase finale de l'adsorption. Le chargement en eau du lit évolue de manière plus lente. Il s'en suit une légère progression de la puissance adsorbée de 11 vers 12W. Cette augmentation de puissance absorbée n'est plus suffisante pour entraîner une élévation de la température du lit par opposition aux pertes thermiques. Ces pertes thermiques proviennent pour majorité de la traversée du lit par le flux gazeux à température ambiante et tendent à équilibrer la température du milieu vers un niveau inférieur, 95 à 90 °C. En fin d'expérience, l'adsorption ayant atteint un « équilibre », les

compositions au sein du solide n'évoluent plus. La puissance micro-ondes absorbée ne sert alors qu'à maintenir le lit à température constante, en compensant les pertes thermiques.

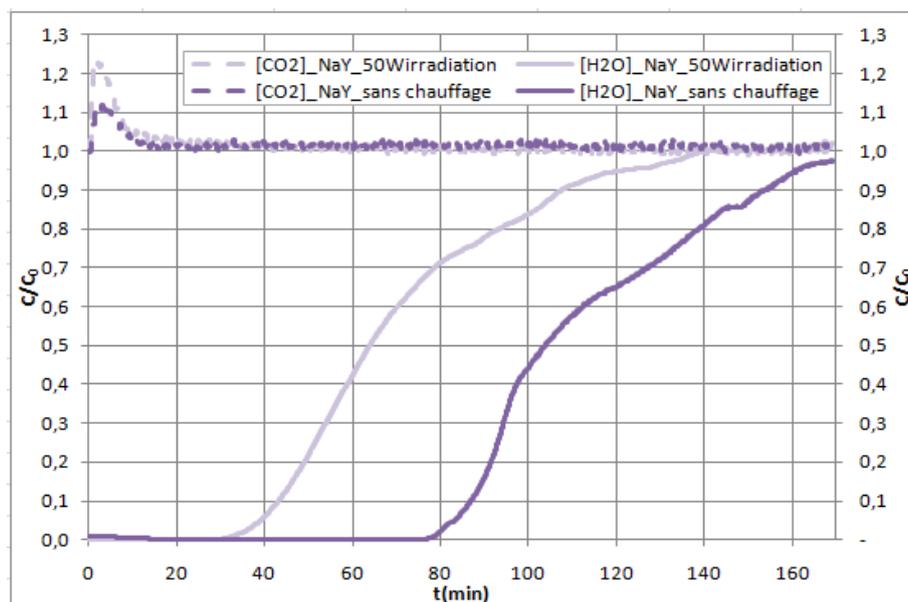


Figure III-11 Adsorptions (CO_2/H_2O) sur NaY($\approx 7\%/10200ppm_v$) sans chauffage à température ambiante et sous irradiation micro-ondes: évolution des concentrations en sortie du lit.

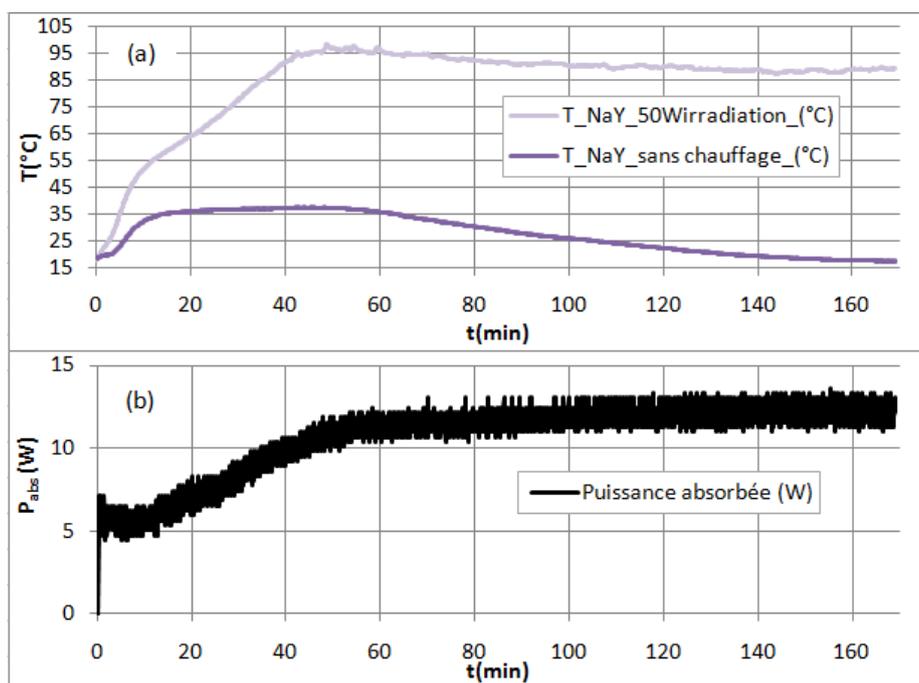


Figure III-12 Adsorptions (CO_2/H_2O) sur NaY($\approx 7\%/10200ppm_v$) sans chauffage à température ambiante et sous irradiation micro-ondes: évolution de la température centrale du lit et de la puissance micro-onde absorbée.

3.3.2.2. EQUILIBRES D'ADSORPTION

Le tableau III-8 présente les résultats obtenus pour les co-adsorptions de CO_2/H_2O sur les différentes zéolites avec micro-ondes. Pour l'ensemble des adsorbants, l'irradiation micro-ondes entraîne une diminution des masses adsorbées en comparaison des valeurs du tableau III-6. Cette diminution est à corrélérer avec des températures

d'équilibre finales plus élevées. En effet, la capacité d'adsorption d'un solide diminue avec la température. Dans la totalité des cas, l'emploi des micro-ondes entraîne une diminution plus importante de la quantité d'eau adsorbée proportionnellement à celle de CO₂. Cet effet conduit à une augmentation du rapport massique CO₂/H₂O, soit de la sélectivité d'adsorption en CO₂.

Dans le cas des zéolithes faujasites NaX et NaY, la quantité de CO₂ adsorbée en présence d'eau est très faible (2 -3 mgCO₂/gAdsorbant) que l'on irradie sous micro-ondes ou non. Par contre, la quantité d'eau adsorbée est bien plus faible sous micro-ondes. Ceci entraîne une amélioration de la sélectivité vis-à-vis de CO₂, mais celle-ci reste extrêmement faible.

Tableau III-8 Equilibres d'adsorptions et sélectivités CO₂/eau sur NaA, NaX, NaY et DAY₃₀ sous irradiation micro-ondes en lit fixe.

Adsorbant		NaA	NaX	NaY	DAY	
nSi/nAl		1	1,3	2,4	30	
Puissance micro-ondes incidente	W	50	50	50	100	
Compositions de la phase gazeuse y	ppm, H ₂ O _{in}	10184	10502	10458	5096	
	%v, CO _{2in}	7,0	6,9	7,0	12,4	
Capacités d'adsorption q	$\frac{mgH_2O}{gAdsorbant}^{eq}$	125	162	140	34	
	$\frac{mgCO_2}{gAdsorbant}^{eq}$	4,6	2	3	5,4	
Sélectivité $\alpha(CO_2/H_2O)$		0,0130	0,0045	0,0076	0,0156	
Températures du lit T	°C	Haut	81,2	123,5	82,0	40,0
		Centre	85,2	128,1	90,1	35,0
		Bas	80,5	94,3	84,0	44,4

En ce qui concerne NaA, le CO₂ adsorbé est moins désorbé par la co-adsorption de l'eau que pour les faujasites. Sous micro-ondes, la masse de CO₂ adsorbée est divisée par deux alors que celle de l'eau est divisée par 1,7 ce qui conduit aussi à une meilleure sélectivité vis-à-vis du CO₂ sous micro-ondes. La zéolithe désaluminée DAY30 adsorbe peu d'eau comparée aux autres zéolithes. Sous micro-ondes, la quantité adsorbée de CO₂ est la même que sans micro-ondes contrairement à celle de l'eau qui est divisée par deux.

A l'équilibre d'adsorption, les températures ont été mesurées à différents niveaux dans le lit. Des différences notables sont à noter. Jusqu'à 30 °C de différence, entre le haut et le bas du lit, peuvent être observées pour NaX. Ces gradients de température présents dans le lit sont la conséquence de la répartition non uniforme du champ électrique et du courant gazeux. La distribution du champ E est directement reliée à la permittivité du milieu.

Pour nous affranchir de ces gradients, un travail en lit fluidisé a donc été entrepris afin d'obtenir une température homogène dans le lit et permettre la comparaison des sélectivités obtenues en chauffage conventionnel ou sous micro-ondes. Il semble tout de même possible de comparer les températures d'équilibre des zéolithes dont les permittivités sont très différentes. Dans le cas présent, NaX est la zéolithe la plus chargée en eau, sa température d'équilibre final est trois fois supérieure à DAY₃₀, une zéolithe faiblement chargée en eau et de plus avec peu de cations échangeables. La puissance absorbée respecte donc a priori l'évolution des permittivités.

3.3.2.3. CONCLUSIONS PROVISOIRES

Les expérimentations d'irradiations micro-ondes en lit fixe n'ont été effectuées que pour le couple CO₂/H₂O. En effet les gradients de température obtenus à l'équilibre ne permettent pas de conclure quand à l'intérêt des micro-ondes, les résultats ne pouvant être comparés à ceux obtenus en chauffage conventionnel. Les résultats des adsorptions du binaire CO₂/H₂O sur différents adsorbants ont mis en évidence une variation de la sélectivité d'adsorption en faveur du CO₂ sous irradiation micro-onde. Cependant, l'irradiation micro-onde entraîne également une augmentation de la température du lit. Il est donc naturel de se demander si cette variation de sélectivité n'est pas un simple effet thermodynamique. En effet, l'énergie libérée au cours de l'adsorption d'eau (100 à 51 kJ/mol [12]) est plus élevée que dans le cas de celle du CO₂ (35 kJ/mol [13]). En conséquence, une augmentation de la température du lit favorise thermodynamiquement l'adsorption de CO₂ comparativement à celle de l'eau. Une neutralisation des gradients thermiques est donc nécessaire à l'équilibre pour permettre une comparaison à un chauffage conventionnel et conforter ou non l'hypothèse thermodynamique.

3.4. ADSORPTIONS EN LITS FLUIDISES

Des adsorptions, en lit fluidisé, sous micro-ondes ont d'abord été réalisées. A l'équilibre, les masses respectives des composés apolaires et polaires ont été évaluées et la température du lit précisément mesurée. Ensuite, des adsorptions ont été réalisées en utilisant un pistolet à air chaud afin de chauffer le lit de zéolithe fluidisé à la même température finale d'équilibre que celle obtenue sous micro-ondes.

3.4.1. PERCEES EN CHAUFFAGE MICRO-ONDES ET THERMIQUE

Les adsorptions ont été réalisées en lit "fluidisé-bouillonnant", grâce à une augmentation des débits gazeux, qui de plus sont dilatés par l'emploi du chauffage et permettent une fluidisation. Le cas de la percée du couple CO₂/H₂O est représenté figures III-13 et III-14. On notera que l'évolution de la température plus rapide en chauffage classique, qui conduit à un départ plus important initialement en CO₂. Les chemins parcourus pour l'eau et le CO₂ sont très similaires sur le reste du parcours entre les deux modes de chauffage. Dans le cas du chauffage conventionnel, on observe très nettement le terme de chaleur d'adsorption (sur la température figure III-59) entre 10 et 50 min, qui s'additionnent au terme source de chaleur extérieure.

Dans le cas du binaire toluène/eau, seules les expérimentations en lit fluidisé ont été effectuées, les adsorptions sous irradiation en lit fixe n'apportant pas de données comparables. Les co-adsorptions ont été réalisées pour NaX (annexe 3-3), NaY (figures 17, 18) et DAY₃₀ (figures 15, 16) sous irradiation micro-ondes avec une puissance incidente de 50 W pour NaX et NaY, 100 W pour DAY₃₀. L'évolution des percées et masses adsorbées sont globalement similaire sous irradiation micro-ondes et chauffage thermique aux parois. On retrouve comme dans le cas des adsorptions sans chauffage (figure III-9, 10) les mêmes comportements des zéolithes. Les zéolithes NaY et NaX montrent une concurrence importante entre l'adsorption de l'eau et du toluène qui dans un premier temps est adsorbé. Le toluène désorbe ensuite pour laisser place à H₂O. Au contraire, sur DAY₃₀, l'adsorption des deux composés a toujours lieu parallèlement.

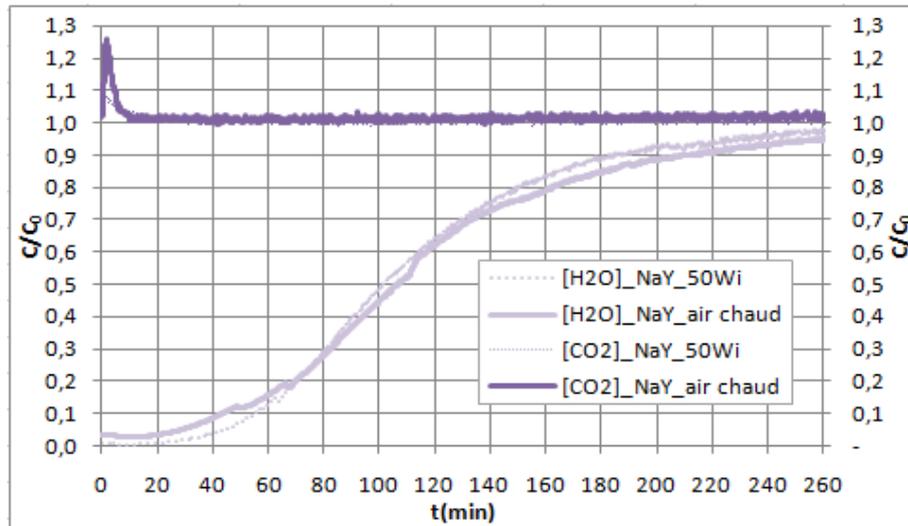


Figure III-13 Adsorptions (CO_2/H_2O) sur NaY($\approx 7\%/10200ppm_v$) sous irradiation micro-ondes 50W et chauffage thermique équivalent: évolution des concentrations en sortie du lit.

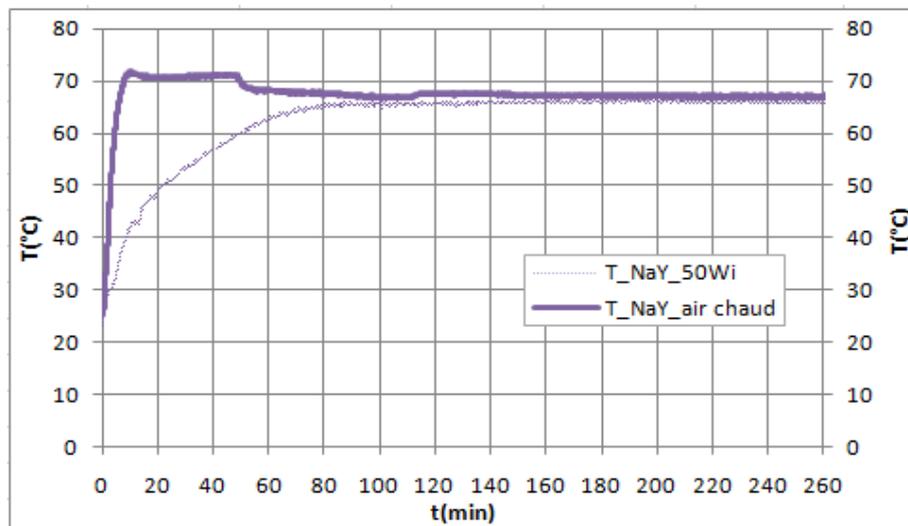


Figure III-14 Adsorptions (CO_2/H_2O) sur NaY($\approx 7\%/10200ppm_v$) sous irradiation micro-ondes 50W et chauffage thermique équivalent: évolution des températures au centre du lit.

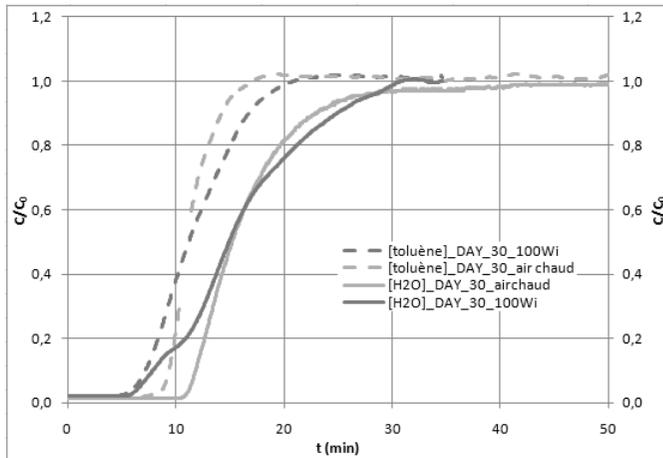


Figure III-15 Adsorptions (toluène/H₂O) sur DAY₃₀ (≈7600ppm_v/3700ppm_v) sous irradiation micro-ondes 100W et chauffage thermique à même température finale d'équilibre : évolution des concentrations en sortie de lit.

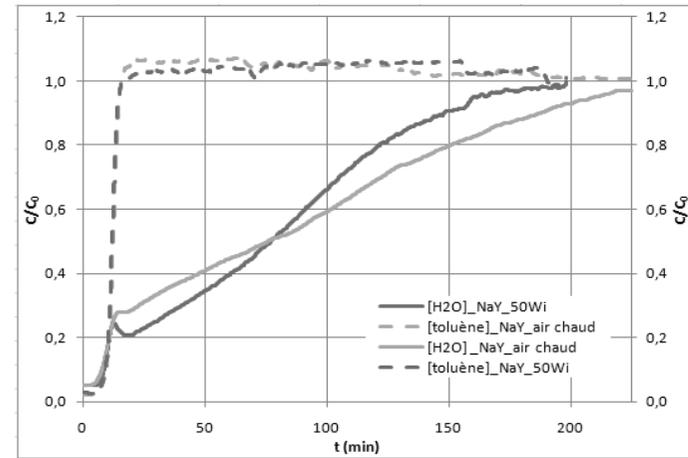


Figure III-17 Adsorptions (toluène/H₂O) sur NaY (≈7600ppm_v/3700ppm_v) sous irradiation micro-ondes 50W et chauffage thermique à même température finale d'équilibre : évolution des concentrations en sortie de lit.

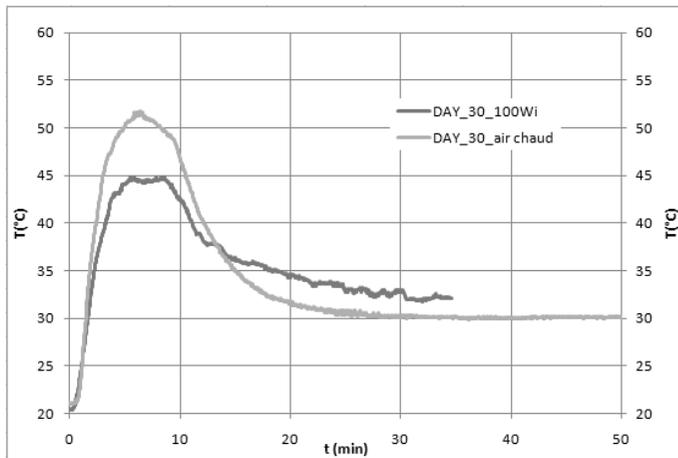


Figure III-16 Adsorptions (toluène/H₂O) sur DAY₃₀ (≈7600ppm_v/3680ppm_v) sous irradiation micro-ondes 100W et chauffage thermique à même température finale d'équilibre : évolution des températures au centre du lit.

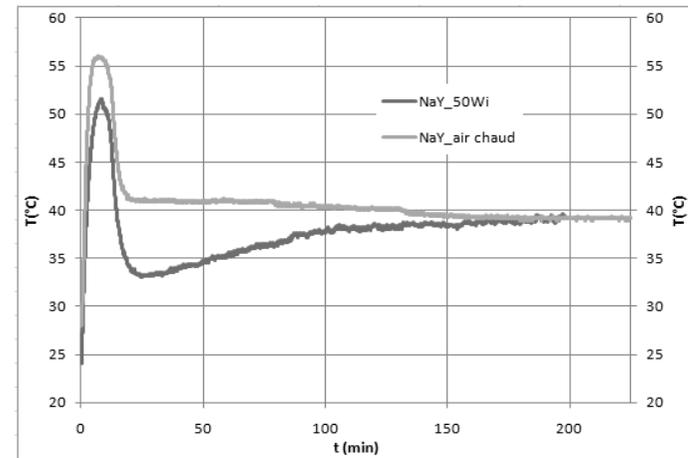


Figure III-18 Adsorptions (toluène/H₂O) sur NaY (≈7600ppm_v/3700ppm_v) sous irradiation micro-ondes 50W et chauffage thermique à même température finale d'équilibre : évolution des températures au centre du lit.

3.4.2. COMPARAISON DES SELECTIVITES ET MASSES ADSORBEES

Les données d'équilibres obtenues pour l'ensemble des adsorbants testés sont retranscrites dans les tableaux III-9 pour le couple CO₂/eau et III-10 pour le couple toluène/eau.

Dans le cas du binaire CO₂/eau, une augmentation de la température du lit fluidisé a toujours un effet favorable sur l'adsorption du CO₂, comme démontré précédemment du fait des enthalpies d'adsorption. De plus, pour de mêmes pressions partielles, l'adsorption du CO₂ est toujours favorisée sur une zéolithe désaluminée DAY₃₀, donc moins hydrophile, que sur NaY. Les expérimentations conduites pour obtenir des températures apparentes équivalentes au chauffage micro-onde, par chauffage thermique, donnent des résultats d'équilibres d'adsorption similaire. Et ce, peu importe la nature de la zéolithe, contrairement aux démonstrations qui existent dans la bibliographie [5], [23]. Celles-ci annoncent un effet nul de la sélectivité du chauffage des micro-ondes lors de l'emploi d'adsorbant absorbant les micro-ondes (NaX, NaY), et un phénomène de sélectivité entre adsorbats polaires et apolaires lorsque les adsorbants sont quasi-transparent aux micro-ondes (DAY₃₀). La modification des pressions partielles donne des résultats équivalents (annexe 3-4).

Tableau III-9 Equilibres d'adsorptions et sélectivités CO₂/eau sur NaX, NaY et DAY₃₀ sous irradiation micro-ondes et chauffage thermique équivalent en lit fluidisé.

Adsorbant		NaX		NaY		DAY ₃₀	
Compositions de la phase gazeuse <i>y</i>	<i>ppm_v H₂O_{in}</i>	5800		5100		5100	
	<i>%_v CO_{2in}</i>	12,9		12,3		12,6	
Conditions de chauffage		100Wi	Air chaud	50Wi	Air chaud	100Wi	Air chaud
Capacités d'adsorption <i>q</i>	$\frac{mgH_2O}{gAdsorbant}^{eq}$	109	109	138	134	25	27
	$\frac{mgCO_2}{gAdsorbant}^{eq}$	6	5	4	4	5	5
Sélectivité $\alpha(CO_2/H_2O)$		0,0010	0,0009	0,0005	0,0005	0,0032	0,0032
Températures du lit	°C	115	114	66,1	67,2	38,6	38,7

Dans le cas du binaire toluène/H₂O pour lequel les capacités d'adsorption en adsorbat apolaire sont nettement plus importantes lors de la concurrence avec H₂O, les données sont disponibles tableau III-10. Il est nécessaire, au vu des masses adsorbées en toluène, de prendre en compte l'incertitude (\pm) sur les capacités d'adsorption. DAY₃₀ fait preuve d'une grande sélectivité d'adsorption envers le toluène, équivalente à celle pour l'eau.

Les sélectivités d'adsorption croissent avec l'augmentation de la température d'adsorption (figure III-64) :

- Dans le cas de NaX et NaY, cette augmentation est due à une réduction de la capacité d'adsorption en eau et augmentation conjointe de celle en toluène : signe d'une forte compétition entre l'adsorption de toluène et l'eau.
- Dans le cas de DAY, on observe une diminution conjointe de la capacité d'adsorption en eau et toluène avec la température : signe d'une faible compétition, la diminution de la capacité d'adsorption en eau est néanmoins plus importante.

Dans le cas de NaX, la différence légère entre les résultats des deux expérimentations peut s'expliquer par les températures d'équilibres différentes.

Concernant la différence entre un chauffage sous irradiation micro-ondes et un chauffage thermique conventionnel sur les équilibres d'adsorption, on note que de très légères différences au niveau des sélectivités d'adsorption. Cependant, cette donnée est très sensible aux erreurs et, en prenant en compte les incertitudes de mesure, on peut conclure que les équilibres d'adsorption sous irradiation micro-ondes ou chauffage thermique sont identiques. Cette conclusion est similaire à celle faite dans le cas des équilibres d'adsorption précédemment étudiés pour le couple CO₂/eau.

Tableau III-10 Equilibres d'adsorptions et sélectivités toluène/eau sur NaX, NaY et DAY₃₀ sous irradiation micro-ondes et chauffage thermique équivalent en lit fluidisé.

Adsorbant		NaX		NaY		DAY ₃₀	
Compositions de la phase gazeuse <i>y</i>	$ppm_v H_2O_{in}$	3744		3705		3683	
	$ppm_v toluene_{in}$	7630		7646		7595	
Conditions de chauffage		50Wi	Air chaud	50Wi	Air chaud	100Wi	Air chaud
Capacités d'adsorption <i>q</i>	$\frac{mgH_2O}{gAdsorbant} eq$	197	205	138	141	37	36
	±	4	4	-	-	4	0
	$\frac{mgtoluène}{gAdsorbant} eq$	57	49	88	83	182	177
	±	6	-	-	-	0	2
Sélectivité $\alpha(toluène/H_2O)$		0,028	0,023	0,060	0,056	0,465	0,462
Températures du lit	°C	38,9	40,5	39,0	39,0	31,6	31,5
	±	1,2	-	-	-	0,9	2,1

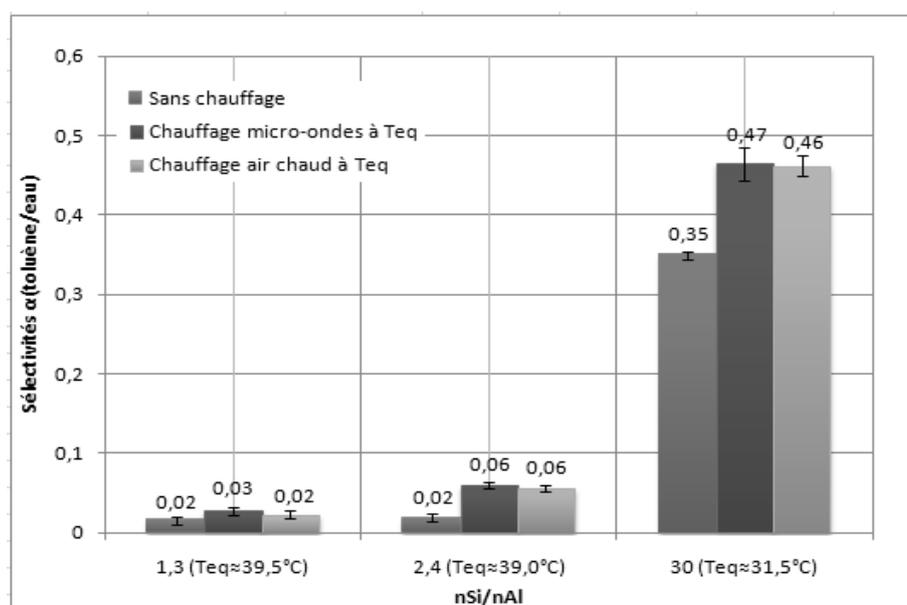


Figure III-19 Sélectivités d'adsorption du binaire toluène/H₂O sur des zéolithes faujasites de ratio nSi/nAl variable.

3.4.3. LE CHAUFFAGE MICRO-ONDES AU COURS DES CO-ADSORPTIONS

Au cours des co-adsorptions CO₂/H₂O et toluène/H₂O, l'irradiation s'effectue sur un milieu en perpétuel changement du fait de l'accumulation des différentes espèces s'adsorbant. L'eau est un composé très fortement polaire qui a une très grande affinité avec les zéolithes. Son adsorption se réalise de différentes manières :

- Grâce aux interactions électrostatiques avec les cations échangeables
- Sous forme de multicouches

Le CO₂ ne peut profiter pleinement des interactions électrostatiques favorables avec son moment quadripolaire du fait du chargement en eau relativement élevé, aussi il s'adsorbe par liaisons hydrogène en surface des multicouches d'eau. Les relations intermoléculaires importantes entre les molécules de CO₂ et d'H₂O annulent la sélectivité du chauffage micro-ondes. La température des adsorbats s'homogénéisant [24] de par la diffusivité thermique du système. Cependant dans le cas de la compétition toluène/eau, les masses adsorbées sont nettement plus conséquentes pour le composé apolaire et plus faible pour le composé polaire et ne peuvent suggérer qu'un tel mécanisme permettrait de masquer l'effet sélectif des micro-ondes sur les sélectivités.

Aussi, l'hypothèse la plus vraisemblable concernerait la capacité réelle des micro-ondes à pouvoir agir à une échelle moléculaire. Une fréquence micro-onde de 2,45 GHz, c'est-à-dire une longueur d'onde de 122,4 mm ne pourrait influencer des phénomènes à l'échelle microscopique. Dans le cas de l'adsorption, cette influence doit permettre de créer des gradients de température importants à l'échelle nanométrique, soit par exemple l'échelle d'une maille de zéolithe. A une échelle microscopique et pour cette longueur d'onde, le milieu est vu comme homogène avec des propriétés diélectriques moyennes. Une longueur d'onde plus faible, comme en dispose un laser ($\approx 1\mu\text{m}$), permet lui, de créer des gradients thermiques à cette échelle [25].

Les micro-ondes peuvent cependant créer des gradients de température dans un système macroscopique constitué de manière hétérogène dans ses propriétés diélectriques (composés polaires, apolaires, sels...).

En effet, la répartition du champ électrique dans une cavité micro-ondes n'est pas uniforme à l'échelle macroscopique. Aussi, cette non-uniformité entraîne une conversion de l'énergie micro-ondes, différente entre différents points de l'espace, qui en conséquence crée des différences de température notable à l'échelle d'un lit fixe de zéolithes. Ces gradients de température rendent difficiles, dans le cas du procédé d'adsorption, la comparaison avec les données d'équilibres thermodynamiques. Ce problème a été écarté en travaillant avec des systèmes macroscopiquement homogènes grâce à la réalisation d'adsorption sous irradiation en lits fluidisés permettant une homogénéisation thermique du système comme nous l'avons fait dans cette étude.

Cette précaution permet de conclure avec assurance de la non-crédation de gradients de température entre adsorbats à l'échelle d'une maille de zéolithes, ou néanmoins que cette création est suivie rapidement par une homogénéisation thermique de la température au niveau de la maille du fait des interactions inter-adsorbat et avec l'adsorbant, modifie la diffusivité thermique du système a (m^2/s) (tableau III-11). L'eau qui est le

constituant qui s'adsorbe sur l'ensemble des sites disponibles dans le cas des zéolithes étudiées présente une conductivité thermique importante et favorise une homogénéisation thermique rapide du système.

Tableau III-11 Conductivités et diffusivités thermiques des composés constituant le système adsorbat/adsorbant

Composés	λ (W / (m * K))	a (m ² / s)
Toluène	0,1311 à 298 K [26]	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Eau	0,6071 à 298 K [26]	$1,5 \cdot 10^{-7}$
NaX _{grain}	$0,11(T=251,38 \text{ K}) - 0,12 (T=301,87\text{K})$ [27]	$1,1 \cdot 10^{-7}$

4. CONCLUSIONS

Les différentes expérimentations exposées dans ce rapport mènent à la conclusion que dans le cas de l'adsorption du binaire CO₂/H₂O, la sélectivité d'adsorption en faveur du CO₂ est améliorée par l'augmentation de température comme indiqué par les enthalpies d'adsorption de ces deux composés : $|\Delta H_{ads}^{H_2O}| < |\Delta H_{ads}^{CO_2}|$.

Cependant, le chauffage micro-ondes ne favorise pas la sélectivité d'adsorption du CO₂ autre que par élévation de la température globale du système. Ces expérimentations contredisent partiellement différentes études expérimentales et de modélisations. En effet, Turner et al (2000) [3] disent obtenir des sélectivités d'adsorption sous micro-ondes pour un binaire méthanol/cyclohexane évoluant contrairement à la thermodynamique. De même, les différentes études en modélisation qui ont fait suite à ces résultats [7] tendent vers des conclusions similaires à cette étude. Partiellement seulement, car dans les études antérieures les données thermodynamiques des composés étaient opposées aux nôtres (en valeur absolue Turner et al. (2000) employaient $|\Delta H_{ads}^{polaire}| \leq |\Delta H_{ads}^{apolaire}|$). Aussi pour avoir une meilleure vision des effets éventuels d'une irradiation micro-ondes sur les sélectivités, un composé apolaire de plus grande énergie d'adsorption a été étudié, le toluène. Les quantités adsorbées ont ainsi été augmentées sans toutefois que l'augmentation de la température puisse thermodynamiquement favoriser l'adsorption de l'eau. Aucun composé apolaire ne peut dépasser l'énergie mise en jeu lors d'une adsorption de l'eau sur des adsorbants hydrophiles, type zéolithes faujasites. De la même façon, les micro-ondes et la thermodynamique modifient les équilibres d'adsorption dans le même sens, en faveur du composé apolaire. Les micro-ondes interagissent préférentiellement avec les composés polaires et favorisent leur désorption de la même façon qu'une augmentation de la température globale du système. Aucune différence n'est donc observée entre chauffage micro-ondes et classique. On peut tout de même légèrement nuancer les observations. En effet, le résultat des sélectivités identiques peut également être propre à la nature des adsorbats choisis de manière inadéquate. En cela le toluène a été choisi comme espèce concurrente de l'eau. Les mêmes constatations ont alors pu être faites.

Il semble donc impossible suite à ces résultats d'utiliser les micro-ondes comme moyen de contrôle des sélectivités d'adsorption à l'échelle d'une maille de zéolithe. Il est cependant possible de le faire à une échelle macroscopique localisée dans un lit d'adsorbant. C'est cette propriété spécifique aux micro-ondes qui peut être exploitée en combinaison des propriétés de sélectivités des adsorbants dans l'intensification des procédés d'adsorption.

NOMENCLATURE

Lettres latines

a	Diffusivité thermique	m^2/s
m	Masse	kg
Q	Débit	m^3/s ou g/h
C	Concentration	kg ou mol/m^3
S	Surface	m^2
V	Volume	m^3
ppm	Parties par millions	
q	Capacités d'adsorption	$mg/g_{adsorbant}$
y	Teneur en phase gazeuse	
eq	Equilibre d'adsorption	
i	Incident	

Lettres grecques et symboles

λ	Conductivité thermique	$W/(m \cdot K)$
α	Sélectivité d'adsorption	

Indices et exposants généralisés

$-v$	Volumique
$-m$	Massique
$-mp$	Mésoporeux
$-Mp$	Macroporeux
$-\mu p$	Microporeux
$-BET$	Brunauer Emmet Teller

NOTES ET REFERENCES

- [1] S. Kobayashi, Y.-K. Kim, C. Kenmizaki, S. Kushiya, et K. Mizuno, « Control of Adsorption by Microwave Irradiation », *Chemistry Letters*, vol. 25, n°. 9, p. 769-770, 1996.
- [2] S. Kobayashi, K. Mizuno, S. Kushiya, et R. Aizawa, « Gas adsorption and desorption method », 1994.
- [3] M. Turner, R. Laurence, W. Conner, et K. Yngvesson, « Microwave radiation's influence on sorption and competitive sorption in zeolites », *AIChE Journal*, vol. 46, n°. 4, p. 758-768, 2000.
- [4] E. Alonso Lopez, A. Diemy, J. Legrand, et J. Fraissard, « Sorption of volatile organic compounds on zeolites with microwave irradiation », in *Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials Part B, Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, 2004*, vol. Volume 154, Part 2, p. 1866-1871.
- [5] J. Reuß, D. Bathen, et H. Schmidt-Traub, « Desorption by Microwaves: Mechanisms of Multicomponent Mixtures », *Chemical Engineering & Technology*, vol. 25, n°. 4, p. 381-384, 2002.
- [6] J. E. Santander, W. C. Conner, H. Jobic, et S. M. Auerbach, « Simulating Microwave-Heated Open Systems: Tuning Competitive Sorption in Zeolites », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n°. 42, p. 13776-13781, 2009.
- [7] C. Blanco et S. M. Auerbach, « Nonequilibrium Molecular Dynamics of Microwave-Driven Zeolite-Guest Systems: Loading Dependence of Athermal Effects », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n°. 11, p. 2490-2499, 2003.
- [8] A. de la Hoz, Angel Díaz-Ortiz, et A. Moreno, « Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects », *Chemical Society Reviews*, vol. 34, n°. 2, p. 164, 2005.
- [9] D. Stuerge et P. Gaillard, « Microwave athermal effects in chemistry: a myth's autopsy - Part II: historical background and fundamentals of wave-matter interaction », *Journal of microwave power and electromagnetic energy*, vol. 31, n°. 2, p. 87-100, 1996.
- [10] Vaisala SAS, « Transmetteurs de dioxyde de carbone de lasérie GMT220 pour applications industrielles ». 2009.

- [11] Vaisala SAS, « Transmetteur d'humidité et de température de laserie HMT330 pour les applications industrielles ». 2007.
- [12] M. Dubinin et O. Kadlec, « Adsorption equilibria of water on NaX zeolite », *Coll Czech Chem Comm*, 1966.
- [13] C.-T. Chou et C.-Y. Chen, « Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption », *Separation and Purification Technology*, vol. 39, n^o. 1-2, p. 51-65, 2004.
- [14] D. M. Ruthven et B. K. Kaul, « Adsorption of aromatic hydrocarbons in NaX zeolite. 1. Equilibrium », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, n^o. 9, p. 2047-2052, 1993.
- [15] S. U. Rege et R. T. Yang, « A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H₂O and CO₂ on NaX zeolite and [gamma]-alumina », *Chemical Engineering Science*, vol. 56, n^o. 12, p. 3781-3796, 2001.
- [16] R. Yang, *Adsorbents : fundamentals and applications*. Hoboken N.J.: Wiley-Interscience, 2003.
- [17] P. J. E. Harlick et F. H. Tezel, « An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂ », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 76, n^o. 1-3, p. 71-79, 2004.
- [18] Y.-K. Ryu, J.-W. Chang, S.-Y. Jung, et C.-H. Lee, « Adsorption Isotherms of Toluene and Gasoline Vapors on DAY Zeolite », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 47, n^o. 2, p. 363-366, 2002.
- [19] M. Sakuth, J. Meyer, et J. Gmehling, « Measurement and prediction of binary adsorption equilibria of vapors on dealuminated Y-zeolites (DAY) », *Chemical Engineering and Processing*, vol. 37, n^o. 4, p. 267-277, 1998.
- [20] G. Weber, F. Benoit, J.-P. Bellat, C. Paulin, P. Mouglin, et M. Thomas, « Selective adsorption of ethyl mercaptan on NaX zeolite », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 109, n^o. 1-3, p. 184-192, 2008.
- [21] C. K. Meininghaus et R. Prins, « Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 35-36, p. 349-365, 2000.
- [22] J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, et J. Weitkamp, « Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 22, n^o. 1-3, p. 1-8, 1998.
- [23] R. Cherbanski et E. Molga, « Intensification of desorption processes by use of microwaves--An overview of possible applications and industrial perspectives », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 48, n^o. 1, p. 48-58, 2009.
- [24] S.-I. Kim, T. Aida, et H. Niiyama, « Binary adsorption of very low concentration ethylene and water vapor on mordenites and desorption by microwave heating », *Separation and Purification Technology*, vol. 45, n^o. 3, p. 174-182, 2005.
- [25] E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, et L. D. Schmidt, « Adsorption and desorption of NO, CO and H₂ on Pt(111): Laser-induced thermal desorption studies », *Surface Science*, vol. 176, n^o. 1-2, p. 134-156, 1986.
- [26] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 1993.
- [27] M. B. Jakubinek, B. Z. Zhan, et M. A. White, « Temperature-dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 103, n^o. 1-3, p. 108-112, 2007.

IV. MODELISATION MULTIPHYSIQUE

1. PROBLEMATIQUE GENERALE

Comme nous avons pu l'observer précédemment dans le chapitre III, le chauffage micro-ondes d'un lit fixe, pendant un phénomène d'adsorption fait intervenir différents mécanismes couplés de transfert thermique, de matière et de conversion électromagnétique. Il n'est pas simple de dissocier le poids de chaque contribution sans se pencher sur la modélisation phénoménologique du problème. Aussi, la modélisation d'un système adsorbat-adsorbant simple, désorbant sous irradiation micro-ondes, peut permettre de répondre à ces interrogations.

La modélisation du chauffage sous micro-ondes d'un tel système nécessite la résolution de différentes équations. La première à résoudre est la distribution spatiale de l'onde électromagnétique. Une onde électromagnétique est définie par un champ électrique E (V/m), un champ magnétique H (A/m) et une direction de propagation transverse. La répartition spatiale des champs permet de calculer le terme source de chaleur ainsi généré, chaleur qui se dissipe dans le système selon ses propriétés thermiques. Les propriétés thermiques du système sont variables spatialement et temporellement. L'adsorption de molécules extérieures occasionne une modification des propriétés diélectriques et thermiques du système. Elle dépend des conditions de température, de composition chimique et de pression.

Un schéma simplifié du système étudié est représenté ci-dessous (figure IV-1).

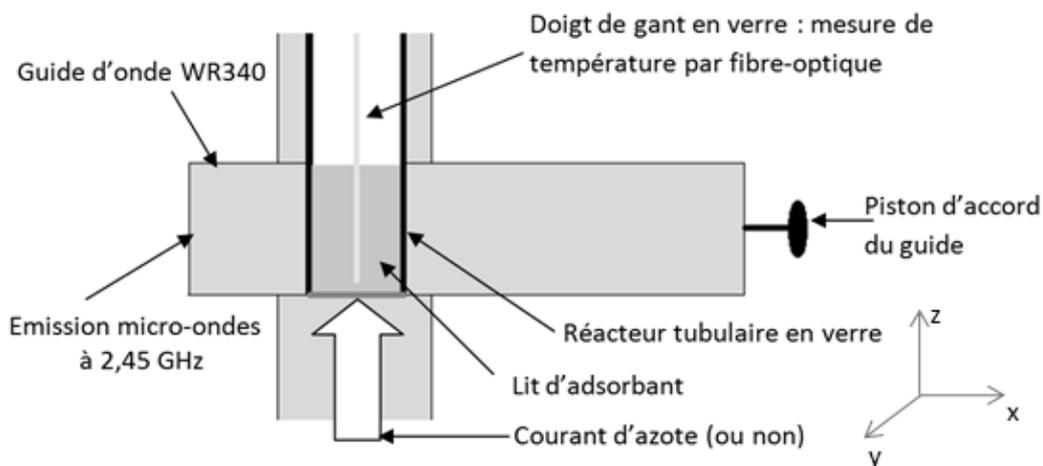


Figure IV-1 Schéma simplifié du système d'étude plan (xoz)

La modélisation multiphysique de ce système reste donc complexe, et nécessite de progresser en dissociant les différents termes contributifs. Une modélisation progressive par étapes est donc entreprise dans ce chapitre, avec des confrontations intermédiaires du modèle à des systèmes réels permettant sa validation. Nous débuterons par la modélisation du chauffage micro-ondes d'un simple lit fixe d'adsorbant. Puis, nous introduirons la circulation d'un courant gazeux à travers le lit. Finalement, un lit d'adsorbant chargé en eau en désorption, sous l'effet du chauffage micro-onde, sera modélisé.

2. CHAUFFAGE D'UN LIT FIXE

Dans le cas de la modélisation du chauffage simple d'un lit fixe d'adsorbant sans phénomène de transfert de matière il est nécessaire de coupler la conversion électromagnétique en chaleur aux propriétés thermiques du

système. Dans un premier temps, les équations qui définissent l'onde électromagnétique sont décrites, puis le couplage aux propriétés thermiques et enfin la contribution possible des pertes de charge engendrées par le lit dans le cas où il y a un balayage gazeux.

2.1. DISTRIBUTION DE L'ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE

2.1.1. EQUATIONS DIFFÉRENTIELLES

L'onde électromagnétique se propage dans le système étudié, à la fois dans un guide d'onde et dans un milieu diélectrique absorbant. Afin de décrire la propagation de l'onde dans les trois dimensions de l'espace, l'hypothèse d'une propagation harmonique de l'onde est faite [IV-1], tout comme énoncé chapitre 1 (2.2).

$$E(x, y, z, t) = E(x, y, z)e^{j\omega t} \quad H(x, y, z, t) = H(x, y, z)e^{j\omega t} \quad [IV-1]$$

Cette écriture permet la dérivation des équations et leur recombinaison entre elles, afin d'obtenir une équation pour le champ magnétique et une, pour le champ électrique, indépendantes [IV-2].

$$\nabla \times (\mu^{-1} \nabla \times E) - \omega^2 \varepsilon E = 0 \quad \nabla \times (\varepsilon^{-1} \nabla \times H) - \omega^2 \mu H = 0 \quad [IV-2]$$

Ces équations différentielles seront résolues par la suite. Elles sont réécrites en introduisant le nombre d'onde k_0 en espace libre équivalent à la constante de propagation β_0 .

$$\beta_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{f_0}{2\pi c} = \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} = k_0 \quad [IV-3]$$

Ceci permet d'introduire les propriétés relatives des matériaux (perméabilité et permittivité). L'hypothèse de milieux macroscopiquement homogènes à l'échelle des éléments de maillage est également prise en compte.

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times E) - k_0^2 (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') E = 0 \quad \nabla \times (\varepsilon_r^{-1} \nabla \times H) - k_0^2 \mu_r H = 0 \quad [IV-4]$$

ε_r et μ_r correspondent aux propriétés électriques et magnétiques relatives du milieu. Il s'agit de nombres complexes. Les matériaux employés sont supposés sans propriétés magnétiques. Dans le cas des propriétés diélectriques, il est possible d'introduire le terme de conductivité électrique par équivalence avec la permittivité imaginaire ($\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' - j\frac{\sigma}{\omega}$), avec ε_r' sa partie réelle et ε_r'' partie imaginaire traduisant les pertes, σ (S/m) définit une conductivité électrique équivalente aux pertes diélectriques.

2.1.2. DOMAINES DE RESOLUTION

Les équations [IV-4] sont résolues sur l'ensemble des domaines représentés figure IV-2 pour le champ électrique. L'onde est fixée à une fréquence dans le vide de 2,45 GHz identique à la fréquence expérimentale. Cette fréquence et les dimensions du guide WR340 imposent un mode de propagation prépondérant. Un mode de propagation guidée idéal de type TE₁₀ est supposé. De ce fait, les différentes composantes du champ électrique peuvent se simplifier [IV-5]. Ce mode de propagation permet également d'appliquer une symétrie dans l'axe de propagation de l'onde.

$$E(y, t) = E(x, t) = 0 \quad E(z, t) = e^{-jk_0 x} e^{j\omega t} \quad [IV-5]$$

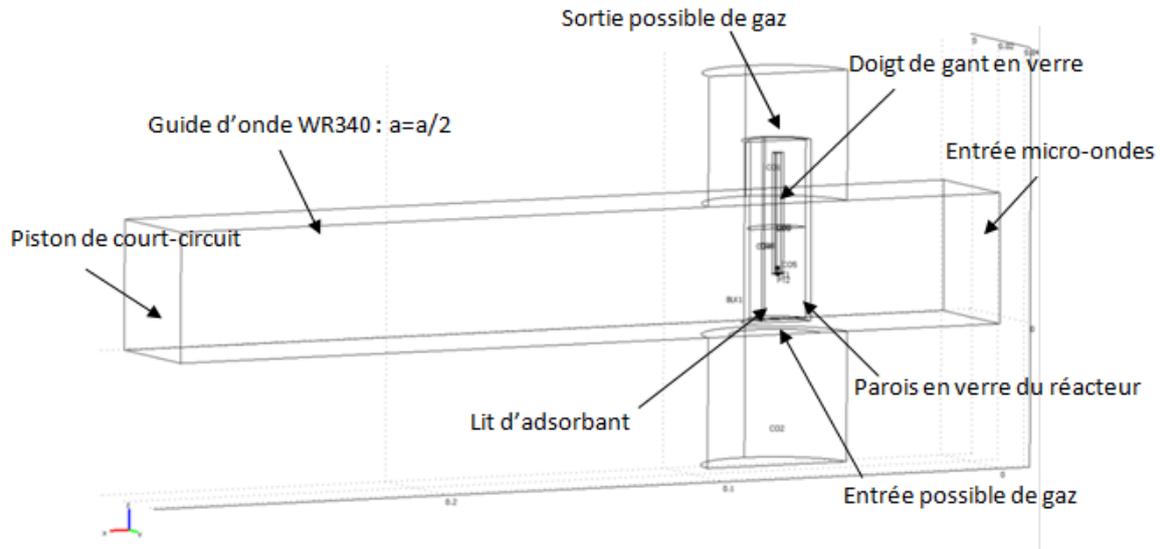


Figure IV-2 Géométrie du modèle de chauffage statique sous irradiation micro-ondes

Les propriétés relatives des différents domaines constitués d'air, de verre ou du milieu adsorbant, sont prises en compte. Elles sont référencées dans le tableau IV-1 suivant.

Tableau IV-1 Propriétés des domaines

Domaine	μ_r [1]	ϵ_r [1]	σ (S/m)
Guide d'onde et cheminée (air)	1	1	0
Parois du réacteur (verre)		2,09	10^{-14}
Doigt de gant (verre)			
Grains de zéolithes		$\epsilon_r' - j\epsilon_r'' = f(T, x_{eau})$ (annexes 2-5)	0

Le lit d'adsorbant est considéré comme un milieu de permittivité homogène, aussi, les valeurs données pour les grains sont extrapolées à l'échelle du lit par une loi de mélange de Lichterecker [1] avec l'air de la porosité externe du lit.

2.1.3. CONDITIONS AUX FRONTIÈRES DES DOMAINES

Les différents domaines dans lesquels sont résolues les équations du champ, sont constitués de matériaux aux propriétés diélectriques différentes. Ces différences de composition imposent des conditions sur le champ aux interfaces des domaines, ainsi qu'aux frontières de la géométrie.

Au niveau du piston de coupe-circuit, ainsi qu'aux parois du guide d'onde, une condition de conducteur électrique parfait est imposée. Celle-ci traduit la composition du guide, constituée de laiton pour lequel la profondeur de pénétration de l'onde micro-ondes à 2,45 GHz y est très faible. Une réflexion totale de l'onde peut être considérée aux limites du guide. Un vecteur \vec{n} unitaire normal à la surface extérieure limite est défini.

On écrit ainsi :

$$n \times E = 0 \quad [IV-6]$$

Sur le plan de symétrie (xoz), qui correspond dans le cas du mode de propagation TE₁₀ à un plan tangent au champ électrique ($E = E_z$), une condition dite de conducteur magnétique parfait est imposée. Celle-ci impose une composante tangentielle du champ magnétique nulle.

$$n \times H = 0 \quad [IV-7]$$

Aux interfaces entre des domaines de propriétés différentes, une condition de continuité est appliquée. On peut écrire ainsi pour le champ E à l'interface entre deux milieux 1 et 2 :

$$n \times (E_1 - E_2) = 0 \quad [IV-8]$$

Cette condition impose également une condition de continuité sur le champ magnétique.

$$-n \times \left[\left(\frac{\nabla E}{\mu_r} \right)_1 - \left(\frac{\nabla E}{\mu_r} \right)_2 \right] = n \times j\omega\mu_0(H_1 - H_2) = 0 \quad n \times (H_1 - H_2) = 0 \quad [IV-9]$$

Aux entrées et sorties possibles de l'onde une condition limite, dite de « port » est appliquée. Cette section du guide est traversée par une onde incidente provenant du magnétron, et une onde réfléchie du fait de la terminaison du guide par un piston de court-circuit et de la réflexion de l'onde sur le réacteur. La valeur du champ E en entrée du guide est calculée à l'aide d'une normalisation de la puissance incidente appliquée selon l'hypothèse d'un mode TE₁₀ unique. En effet, une relation particulière relie le champ électrique et magnétique pour ce mode.

$$E = \frac{\omega\mu_0}{\beta_g}(n \times H) = -Z_{0TE}(n \times H) \quad [IV-10]$$

Z_{0TE} représente l'impédance caractéristique d'un mode TE, (ici $Z_{0TE} = 534 \Omega$). L'expression de la puissance incidente ($\mathcal{P}_i(W)$) au niveau de la surface d'émission (Sect (m²)) peut alors s'écrire en fonction seulement du champ E, à l'aide de la composante normale du vecteur de Poynting Π .

$$\mathcal{P}_i = \int_S n \times \Pi = \int_S \frac{n \times \text{Re}(E \wedge H^*)}{2} = - \int_S \frac{\text{Re}(E \times (n \times H^*))}{2} = \frac{\text{Sect}}{2Z_{0TE}} |E_i|^2 \quad [IV-11]$$

Dans notre exemple, et pour 50 W de puissance incidente on calcule $E_i = 3783 \text{ V/m}$. Cette frontière se doit également d'être supposée totalement non réfléchissante. En effet, l'onde réfléchie est absorbée par une charge à eau qui protège le magnétron et limite toute réflexion de l'onde. Par approximation, la réflexion de l'onde y est considérée comme nulle. En considérant toujours la composante normale et pour un mode TE, on a à la surface d'émission :

$$n \times (\nabla \times E) - j\beta_g(E - (n \times E) \times n) = -2j\beta_g(E_i - (n \times E_i) \times n) \quad [IV-12]$$

E_i représente le champ électrique incident calculé à l'aide du mode et de la puissance incidente appliquée.

Aux limites de la géométrie non délimitées par une paroi totalement réfléchissante, comme le sont les ouvertures de la cheminée, l'onde ne peut se propager. On pose ainsi une valeur de champ électrique nulle en limite $E_i = 0$, et on ne considère aucune réflexion.

$$n \times (\nabla \times E) - j\beta_g(E - (n \times E) \times n) = 0 \quad [IV-13]$$

2.2. TRANSFERTS THERMIQUES

2.2.1. EQUATIONS À RÉSOUDRE

L'équation bilan de la chaleur dans un milieu poreux décrivant la conversion énergétique qui résulte de l'irradiation micro-ondes, ainsi que les transferts thermiques par convection et conduction, doit être formulée.

Le lit est considéré comme un milieu localement homogène (à l'échelle du grain), c'est-à-dire que l'on suppose l'absence locale de gradient thermique entre la phase fluide et le solide. En réalité, un gradient thermique existe au sein des grains de zéolithe et entre les phases solide et fluide. Cependant, le calcul du nombre de Biot thermique $(Bi)_h$ [I-55] permet de caractériser le rapport des gradients internes-externes [2].

Dans le cas d'un chauffage avec balayage gazeux, le régime d'écoulement dans le lit est caractérisé par un faible nombre de Reynolds particulaire (annexe 4-2) proche du régime laminaire. On peut donc appliquer la corrélation proposée par Wakao (1978) [3] valable pour $3 < Re_p < 10000$ [I-55] afin de calculer le nombre de Nusselt.

Une valeur de 0,05 à l'instant initial (lit à 20°C) est obtenue pour le nombre de Biot thermique. Cette valeur indique que le gradient de température externe est très supérieur à celui présent au sein de la particule. Le gradient entre la surface de la particule et la phase fluide reste cependant à déterminer pour pouvoir prendre comme estimation par la suite : $T_{solide} = T_{gaz}$. Le chauffage micro-ondes est un chauffage volumique, l'énergie micro-ondes est convertie au niveau de la particule, puis est transférée à la phase fluide. Dans le cas du chauffage d'un lit d'adsorbant sous balayage gazeux, on peut écrire :

$$V_p \times Q_{MO} = h_p \times A_p \times (T_{solide} - T_{gaz}) \quad [IV-14]$$

h_p (W/(m²*K)) représente le coefficient de convection à la surface des particules, A_p (m²) la surface extérieure d'une particule. Le coefficient de convection peut être estimé à l'aide du nombre de Nusselt. V_p (m³) représente le volume particulaire, Q_{MO} (W/m³) la puissance micro-ondes convertie en chaleur par unité de volume qui est définie à l'aide du vecteur de Poynting dans le milieu et est issue de la résolution précédente des équations de Maxwell.

$$Q_{MO} = \frac{1}{2} Re(\sigma E \times E^* - j\omega E \times \varepsilon E^*) \quad [IV-15]$$

La puissance volumique convertie Q_{MO} , mesurée expérimentalement, est comprise entre 5.10⁵ W/m³, et un maximum en désorption de 25.10⁵ W/m³. On évalue le coefficient de convection $h_p = 83 \text{ W}/(\text{m}^2 * \text{K})$ et par suite :

$$\Delta T = (T_{solide} - T_{gaz}) = (2,4 \text{ à } 12) \times 10^{-4} \text{ K} \quad [IV-16]$$

Il est donc possible pour notre cas d'étude, d'utiliser des propriétés thermiques effectives du milieu du fait de l'homogénéité thermique macroscopique apparente. L'équation de conservation de l'énergie sur le lit d'adsorbant peut alors s'écrire comme :

$$Cp_{gaz} \times \nabla(\rho_{gaz} v \times T) + \nabla \times (-\lambda_e \times \nabla T) + (\varepsilon_{lit} \times \rho_{gaz} Cp_{gaz} + \rho_{lit} Cp_{lit} + q_i Cp_{ads}) \frac{\partial T}{\partial t} = Q_{MO} \quad [IV-17]$$

v (m/s) représente la vitesse en fût vide du courant gazeux, ε_{lit} la porosité intergrain du lit, λ_e (W/ (m*K)) la conductivité thermique effective du lit (sa définition et son calcul sont détaillés en annexe 4-2). ρ_{gaz} et ρ_{lit} (kg/m³) représentent respectivement la masse volumique de la phase gazeuse et du lit de zéolithe, et de même, Cp_{gaz} et Cp_{lit} (J/ (kg*K)) la capacité calorifique. q_i (kg/m³) correspond au niveau d'adsorption en adsorbat i dans le lit (constant dans le cas présent : c'est-à-dire la valeur à l'instant initial) et Cp_{ads} (J/ (kg*K)) sa capacité calorifique. Aucun transfert de matière n'est ici considéré, aussi, q est supposé constant au cours du chauffage. Le terme source de chaleur est alors uniquement la conséquence du chauffage micro-ondes.

L'équation de conservation de l'énergie est également formulée pour les parois en verre et l'air situé dans le doigt de gant et au-dessus du lit d'adsorbant. Aucun phénomène de convection n'est pris en compte, même dans le cas de l'air emprisonné dans le doigt de gant (l'air γ étant considéré comme immobile) [IV-18]. Au dessus du lit d'adsorbants, le gaz se déplace à la vitesse en fût vide v_0 (m/s) [IV-19].

$$\nabla \times (-\lambda \times \nabla T) + \rho Cp \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad [IV-18]$$

$$v_0 \times \rho_{gaz} Cp_{gaz} \times \nabla T + \nabla \times (-\lambda_{gaz} \times \nabla T) + \rho_{gaz} Cp_{gaz} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad [IV-19]$$

L'hypothèse que la masse volumique du fluide ρ_{gaz} qui suit la loi des gaz parfaits est faite.

2.2.2. CONDITIONS AUX LIMITES DES DOMAINES

2.2.2.1. PAROIS EXTERNES DU REACTEUR [4]

Au niveau des parois extérieures en verre du réacteur donnant sur l'air ambiant, un phénomène de convection naturelle est considéré. Le flux moyen d'énergie F (W/m²) traversant une surface de dimension caractéristique L de conductivité thermique λ , avec de part et d'autre de la surface une température T_0 et T_1 , peut s'écrire à l'aide du nombre de Rayleigh ($Ra = GrPr$) comme étant :

$$F = \frac{1}{L} \int_0^L \left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=0} dz = C_L^\lambda (T_0 - T_1) (GrPr)^\eta \quad [IV-20]$$

C est une fonction qui varie peu avec le nombre de Prandtl Pr . Elle est représentée par une constante dépendant de la forme de la surface traversée, η est caractéristique du régime du fluide (=1/4 en convection laminaire, 1/3 en convection turbulente). Les nombres de Prandtl Pr et de Grashof Gr sont définis comme :

$$Pr = \frac{cp \times \mu_d}{\lambda} \quad Gr = \frac{(\rho^2 g \beta \Delta T) L^3}{\mu_d^2} \quad [IV-21]$$

β (1/K) représente le coefficient thermique d'expansion volumique, ρ (kg/m³) la masse volumique du fluide, ΔT (K) la différence de température entre la surface et celle du fluide, g (m/s²) l'accélération de la pesanteur. Le nombre de Nusselt moyen Nu_m sur la surface traversée est défini selon [IV-22] et permet de calculer le coefficient de convection naturelle h_{nat} (W/(m² * K)) [IV-23]. Dans le cas des fluides tels que l'eau, l'air et quelques liquides organiques une expression simplifiée est obtenue par réarrangement des différentes

propriétés des fluides en un seul terme. Les expressions simplifiées de h_{nat} pour l'air comme fluide aux parois sont exposées tableau IV-2.

$$Nu_m = \frac{h_{nat} \times L}{\lambda} = \frac{q \times L}{\lambda \times (T_0 - T_1)} = C(GrPr)^{1/4} \quad [IV-22]$$

$$h_{nat} = \mathcal{C}(\Delta T)^m L^{3m-1} \quad [IV-23]$$

Tableau IV-2 Expressions simplifiées des coefficients de transfert de chaleur aux parois du réacteur [5]

	Coefficients de transfert thermique naturel $h_{nat}(W/(m^2 * K))$
Paroi verticale du réacteur	$h_{nat} = 1,37 \times \left(\frac{\Delta T}{L}\right)^{1/4}$
Paroi horizontale (paroi supérieure chaude) Fond du réacteur statique	$h_{nat} = 0,59 \times \left(\frac{\Delta T}{L}\right)^{1/4}$
Paroi horizontale (paroi supérieure froide) Haut du réacteur statique	$h_{nat} = 1,32 \times \left(\frac{\Delta T}{L}\right)^{1/4}$

En plus des pertes par convection naturelle, des pertes par rayonnement sont également prises en compte. Une valeur d'émissivité thermique de 0,92 est prise pour les parois en verre [5]. Le bilan thermique au niveau des parois en contact avec l'air extérieur s'écrit :

$$-n \times (-\lambda_{verre} \nabla T) = h_{nat} \times (T_{ext} - T) + \epsilon_{verre} \sigma_B (T_{ext}^4 - T^4) \quad [IV-24]$$

A l'interface entre la surface supérieure du lit de zéolithe et l'air contenu au dessus du lit dans le réacteur, le rayonnement thermique de la surface du lit vers l'extérieur est pris en compte par la condition suivante :

$$-n \times (-\lambda_{gaz} \nabla T) = \epsilon_{zéolithe} \sigma_B (T_{ext}^4 - T^4) \quad [IV-25]$$

$\epsilon_{zéolithe}$ représente l'émissivité de la zéolithe que l'on fixe à 0,89 [6]. Dans le cas d'un chauffage sans courant gazeux dans le réacteur une condition de continuité est appliquée entre la paroi en verre et l'intérieur du réacteur : c'est-à-dire à l'interface interne entre deux domaines (1 et 2) [IV-26].

$$-n \times (-\lambda_1 \nabla T_1) - n \times (-\lambda_2 \nabla T_2) = 0 \quad [IV-26]$$

Dans le cas d'un écoulement gazeux dans la colonne une condition limite différente aux parois est prise, à savoir, un transfert convectif entre l'écoulement et la paroi interne en verre. La corrélation de Bey et Eigenberger [7] permet d'estimer ce coefficient $h_{int}(W/(m^2 * K))$.

$$Nu_i = \frac{h_{int} d_{int}}{\lambda_{gaz}} = 2,4 \frac{\lambda_e}{\lambda_{gaz}} + 0,054 \left(1 - \frac{D_p}{d_{int}}\right) Re_p Pr^{1/3} \quad [IV-27]$$

$d_{int}(m)$ représente le diamètre interne du réacteur. On écrira ensuite que la résistance au transfert thermique à la paroi interne coté fluide, peut être assimilée à la somme des résistances interne, dans la paroi et externe.

$$\frac{1}{d_{int} h_w} = \frac{1}{d_{int} h_{int}} + \frac{1}{d_{ext} h_{nat}} + \frac{e}{\lambda_{verre} d_{in}} \quad [IV-28]$$

h_w ($W/(m^2 * K)$) est le coefficient global de transfert thermique, h_{nat} ($W/m^2 * K$) le coefficient de transfert thermique représentant la convection naturelle à la paroi externe, $e(m)$ l'épaisseur de la paroi du réacteur, $d_{ln}(m)$ la moyenne logarithmique des diamètres interne-externe du réacteur.

2.2.2.2. ENTREE-SORTIE DES «GAZ»

Dans le cas d'un lit sans balayage gazeux, on utilisera les conditions de continuité définies précédemment à l'aide de pertes thermiques par convection naturelle pour des parois de type horizontales. Ces conditions sont apposées à la paroi en verre inférieure en contact avec le lit, ainsi que sur le haut du réacteur situé 50 mm au dessus du lit d'adsorbant. Ce volume séparant la limite du lit est considéré comme constitué d'air immobile dans lequel ne s'opère que de la conduction thermique. Dans le cas d'un lit balayé par un courant d'azote, on écrira, une condition de conservation du flux de chaleur entre le gaz entrant (ou sortant) et le gaz dans le réacteur, à savoir :

$$-n \times (-\lambda_e \nabla T) = v \times \rho_{gaz} C p_{gaz} \times (T_{gaz} - T) \quad [IV-29]$$

T_{gaz} ($^{\circ}C$) représente la température du gaz en entrée ou sortie du réacteur. A l'entrée du réacteur, la vitesse du gaz est $v_0(m/s)$ et dépend des conditions de pression et de température du gaz. La température d'entrée est définie comme T_{ext} . On écrira en entrée du réacteur la condition suivante.

$$-n \times (-\lambda_e \nabla T) = v_0 \times \rho_{gaz} C p_{gaz} \times (T_{ext} - T) \quad [IV-30]$$

A la sortie du réacteur, le gaz est à la température du lit (milieu homogène). A la frontière, côté extérieur, le gaz est considéré comme n'ayant pas subi de refroidissement. Aussi on écrira une condition de flux convectif.

$$n \times (-\lambda_e \nabla T) = v \times \rho_{gaz} C p_{gaz} \times (T_{gaz} - T_{gaz}) \rightarrow n \times (-\lambda_e \nabla T) = 0 \quad [IV-31]$$

2.3. QUANTITÉ DE MOUVEMENT

L'écoulement d'un fluide dans un lit de billes de zéolithe correspond à un écoulement en milieu poreux. Des pertes de charge modifient la vitesse d'écoulement du fluide.

2.3.1. ESTIMATIONS DES PERTES DE CHARGE

La corrélation d'Ergun utilise un nombre de Reynolds particulière, et est la plus à même de représenter, en phase gazeuse, les pertes de charge dans un lit de billes d'adsorbant [I-44]. Dans certains cas, il est nécessaire de corriger le coefficient de friction ainsi calculé suite aux effets de parois (figure I-7). Dans le cas particulier de nos réacteurs d'adsorption, le diamètre du lit est de 30 mm, $d_p=0,6$ mm et $Re_p < 10$. Le facteur de correction calculé est alors de 0,97, c'est-à-dire très proche de 1. Il est alors inutile de les prendre en compte. L'association de la définition du coefficient de friction avec la corrélation développée par Ergun permet de calculer la perte de charge sur la hauteur du lit. A la pression atmosphérique ($1,013.10^5$ Pa), une chute de pression sur la hauteur du lit de 88 Pa est obtenue, valeur très faible comparée à la pression atmosphérique. La pression peut être considérée comme constante dans l'ensemble du lit. Cependant, la présence d'un obstacle tel que le doigt de gant dans le réacteur entraîne la formation d'une surpression en son contact qui modifie par suite l'écoulement et les températures mesurées par la sonde. Dans le cas des faibles Reynolds, on

peut limiter l'expression d'Ergun à son premier terme. On calcule alors une chute de 84 Pa, ce qui est relativement similaire [I-46].

2.3.2. EQUATIONS À RÉSOUDRE

Pour effectuer une résolution temporelle des pertes de charge, permettant par la suite, la détermination de la vitesse d'écoulement du fluide, l'équation suivante doit être résolue :

$$\frac{\partial(P \times \varepsilon_{lit})}{\partial t} + \nabla \left(-P \times \left(\frac{d_p^2 \times \varepsilon_{lit}^3}{150 \times (1 - \varepsilon_{lit})^2 \times \mu_{gaz}} \nabla P \right) \right) = 0 \quad [IV-32]$$

A l'instant initial, aucune perte de charge n'est considérée : $P = 0 \text{ Pa}$

2.3.3. CONDITIONS AUX LIMITES

Aux parois du réacteur, une condition d'isolation est appliquée : la vitesse est nulle.

$$-n \times v = 0 \quad [IV-33]$$

Au niveau d'entrée du gaz, on impose une vitesse initiale v_0 , correspondant à la vitesse du gaz en fût vide.

$$-n \times v = v_0 \quad [IV-34]$$

Au niveau de la sortie du fluide du lit de particule, le fluide est considéré comme étant totalement détendu ce qui suppose son retour à la pression extérieure, la pression atmosphérique. On écrit :

$$P = 0 \quad [IV-35]$$

2.4. VALIDATIONS EXPÉRIMENTALES

2.4.1. CHAUFFAGE SOUS MICRO-ONDES D'UN LIT DE ZEOLITHE NaX SANS BALAYAGE GAZEUX

2.4.1.1. EXPERIMENTATIONS

PROCEDURE

La validation expérimentale consiste à chauffer sous irradiation micro-ondes un lit de billes de zéolithe NaX déshydratées (contenant 3% massique en eau sur masse sèche) dans un réacteur cylindrique à fond plat. Le réacteur de 20 mm de diamètre interne est rempli sur une hauteur d'environ 30 mm de zéolithe, c'est-à-dire environ 12 g de zéolithe. Le diamètre des billes est de 0,6 mm. Le réacteur est placé au centre d'une cheminée traversant un guide d'onde WR340 où évolue une onde micro-ondes à 2,45 GHz. L'irradiation s'effectue sur une durée de 400 secondes à une puissance au générateur de 49 W mesurée par des coupleurs directionnels.

Avant de débiter l'opération de chauffage, la longueur de la cavité est réglée par le positionnement du piston d'accord. Nous choisissons de placer le maximum de champ électrique au centre du lit d'adsorbant ce qui ne correspond pas obligatoirement à un maximum de puissance absorbée. En effet, ce maximum n'est pas obligatoirement obtenu pour une symétrie du champ dans le réacteur. Une modélisation préalable du champ

est nécessaire. La résolution des équations de propagation de l'onde électromagnétique détaillées précédemment le permet (figure IV-4).

MESURES DE TEMPERATURE

Les mesures de température sont effectuées à l'aide d'une fibre optique. La fibre est placée dans un doigt de gant à extrémité ouverte plongeant dans le lit de zéolithe. Le doigt de gant est déplacé verticalement, dans l'axe du réacteur, à une hauteur de 5, 15 et 25 mm par rapport au fond du lit ; et radialement sur les axes x et y à ± 5 mm par rapport au centre du réacteur.

GEOMETRIE ET MAILLAGE DU MODELE

La géométrie exacte du système est représentée figure IV-2, dans le cas du doigt de gant positionné à $h=15$ mm du fond soit au centre du réacteur. Comme décrit précédemment, le plan de symétrie (xoz) est utilisé pour diviser par 2 la taille de la géométrie réelle. Le réacteur est représenté par un cylindre en verre creux de 20 mm de diamètre interne pour 2 mm d'épaisseur. Le lit d'adsorbant, d'une hauteur de 30 mm, est centré horizontalement et verticalement dans le guide. Le doigt de gant est représenté par un demi-cylindre en verre de 2 mm de diamètre interne pour 1 mm d'épaisseur de parois. La zone d'émission micro-ondes et la représentation du piston d'accord sont identiques à celle représentée figure IV-1. Le maillage (figure IV-3) comporte en moyenne 25000 éléments quadratiques, soit rapportés au nombre d'inconnues environ 180000 degrés de liberté.

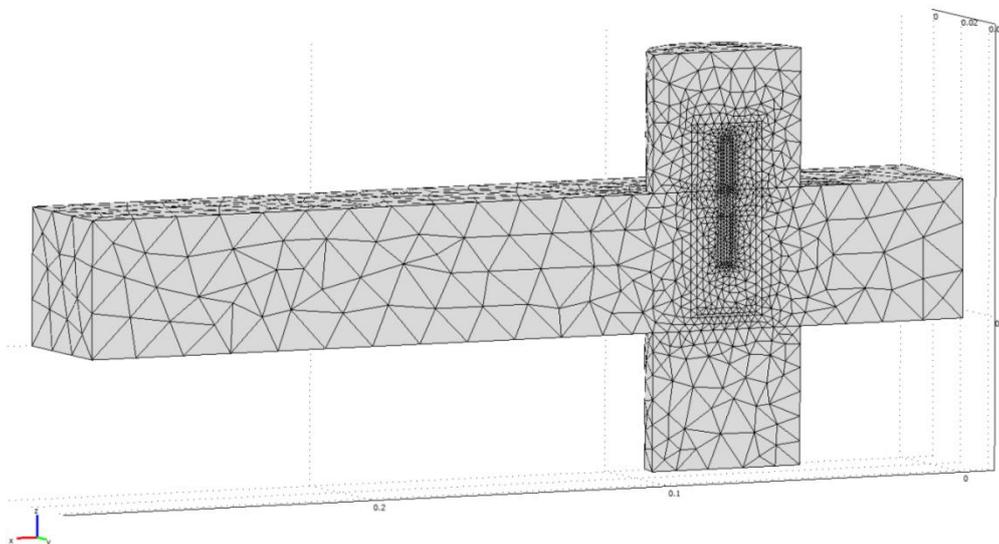


Figure IV-3 Maillage de la géométrie du modèle de chauffage statique sous irradiation micro-ondes

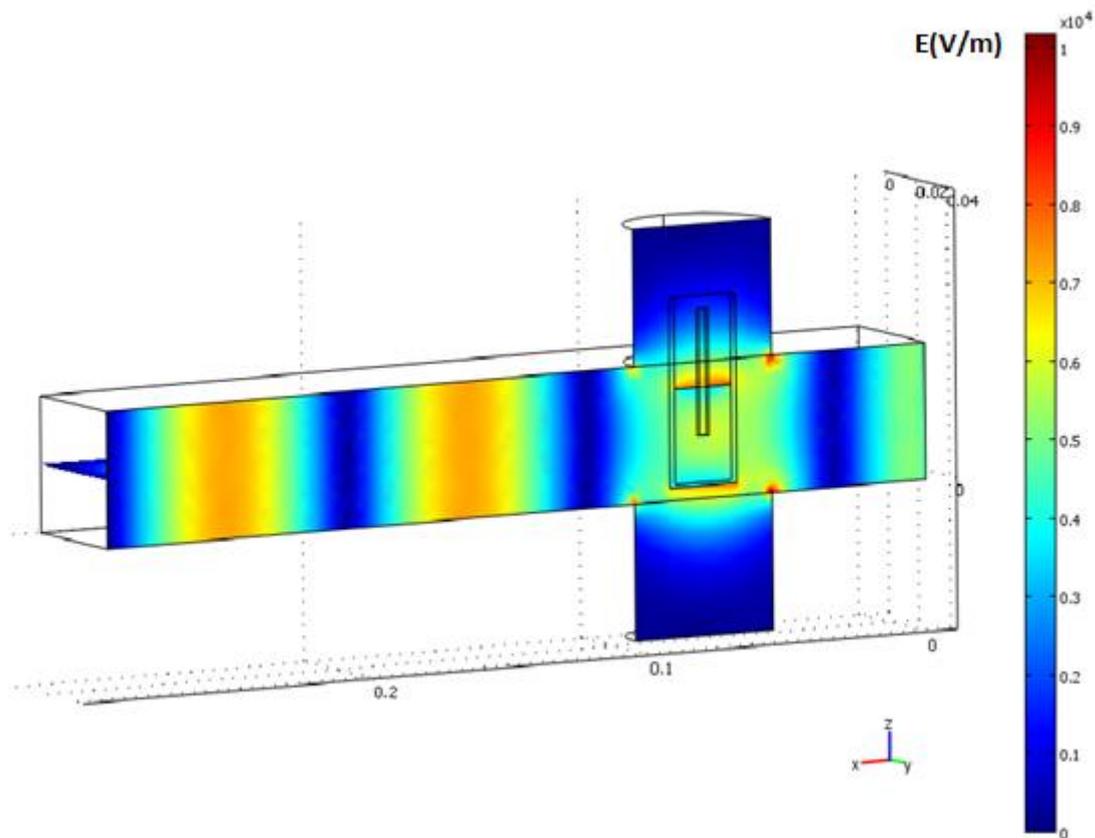


Figure IV-4 Distribution du champ électrique E (V/m) dans la cavité remplie du réacteur, $h=15$ mm

..... DONNEES UTILISEES

L'ensemble des constantes et expressions utilisées dans le modèle est disponible en annexe 4-3.

..... RESULTATS ET OBSERVATIONS

Les températures expérimentales mesurées pour différentes positions du doigt de gant sont représentées sur la figure IV-6, et les puissances absorbées mesurées pour les expérimentations correspondantes (figure IV-7). Les coordonnées figurant dans les légendes correspondent à celles de l'extrémité de la sonde dans le repère mentionné figure IV-5 ci-dessous.

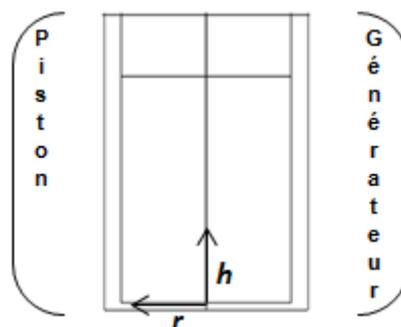


Figure IV-5 Plan (xoz) du réacteur

On remarque des écarts importants sur les différentes courbes de montée en température. Il existe jusqu'à 80°C d'écart entre deux points de mesure à l'instant final (t=380 s): au centre à h=15 mm, T=200°C, à h=25mm T=120°C. Ces valeurs correspondent à une variation de 8°C/mm. Une forte hétérogénéité thermique est donc présente dans le lit d'adsorbant et est conforme à la nature du chauffage micro-ondes : volumique et hétérogène par la distribution du champ électrique.

Le maximum de température est mesuré au centre du lit : le réglage du piston d'accord du guide a été fixé a priori par modélisation de la distribution du champ électrique dans le milieu de manière à centrer celui-ci sur le réacteur. Le minimum de température est, quant à lui, observé proche de la surface du lit, site où les pertes thermiques sont maximales, contrairement aux autres parois isolées en partie, par le verre du réacteur.

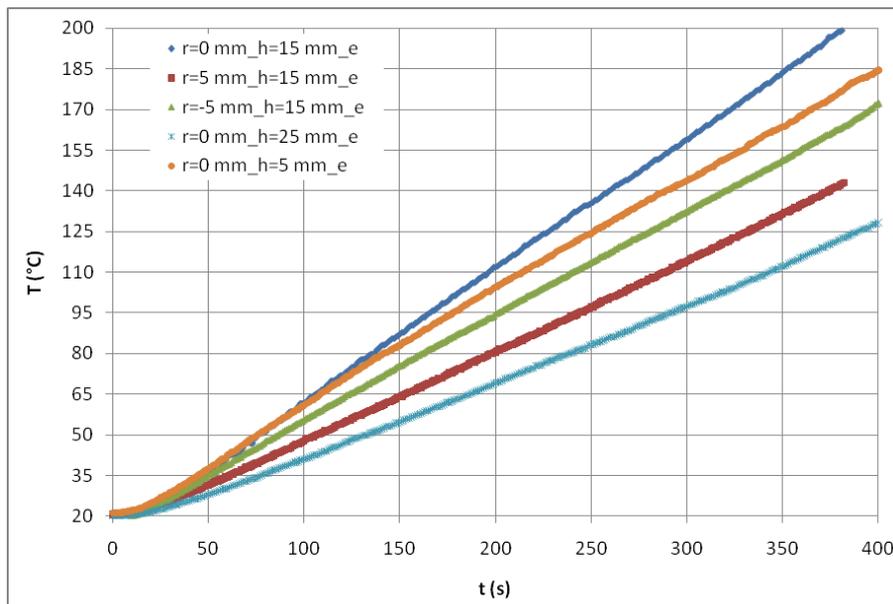


Figure IV-6 Températures mesurées pour différentes positions du doigt de gant au cours du chauffage de NaX

L'ensemble des puissances mesurées (figure IV-7) suit des évolutions comparables. Un écart maximum de 1 W est observé et peut s'expliquer par la légère modification de la configuration du lit entre chaque expérience pour lesquelles le doigt de gant est introduit en différentes positions. Cependant, ces puissances sont très faibles et en limite basse de la gamme des capteurs donc probablement entachées d'erreur importante.

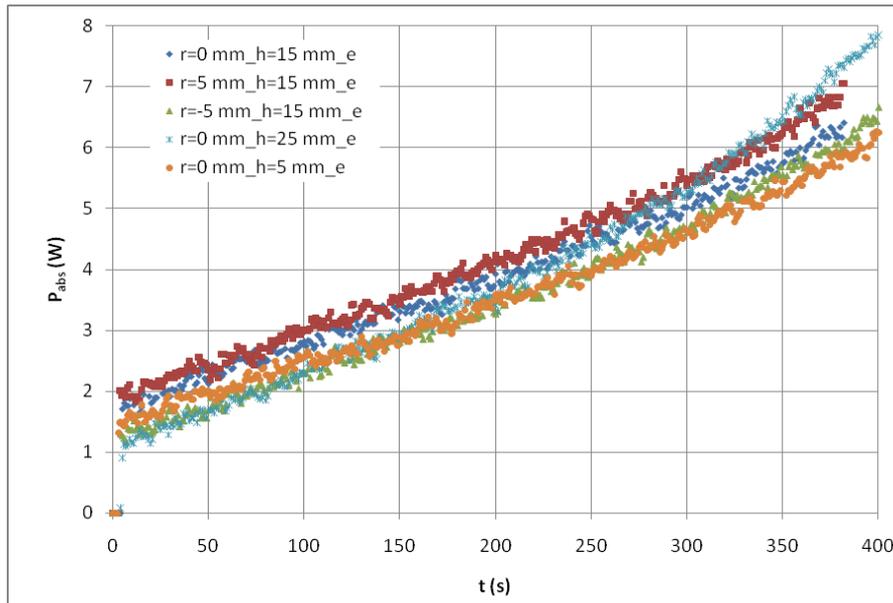


Figure IV-7 Puissances absorbées mesurées pour différentes positions du doigt de gant au cours du chauffage de NaX

2.4.1.2. RÉSULTATS DES MODÉLISATIONS

La modélisation du chauffage d'un lit d'adsorbant sous irradiation micro-ondes a été effectuée pour un lit aux dimensions identiques à celui employé expérimentalement, avec (noté m) ou sans la présence d'un doigt de gant en verre (noté msd). La présence de ce cylindre en verre creux dans le milieu modifie de façon non négligeable les profils de température dans le milieu. Les figures suivantes IV-8 et IV-9 représentent les évolutions temporelles des températures. La figure IV-8 correspond aux cas d'un déplacement du doigt sur la hauteur du réacteur, figure IV-9 pour un déplacement radial de la sonde dans la direction du piston (+) ou du générateur (-).

On notera des différences dans les températures modélisées avec ou sans doigt de gant. En général, la correspondance des températures modélisées et mesurées expérimentalement est meilleure lorsque la présence du doigt de gant est considérée. La présence de la sonde tend à diminuer, dans la majorité des cas, la température modélisée. En effet la présence de la sonde dans une zone de maximum de champ réduit la conversion de l'onde électromagnétique en chaleur. Les différences observées entre les températures modélisées et expérimentales peuvent s'expliquer essentiellement par l'erreur expérimentale de mesure. En effet, intéressons nous aux gradients de température à différents instants (figure IV-10) pour les températures modélisées à $h=15$ mm sur l'axe x. Les gradients de température s'amplifient avec le temps d'irradiation micro-ondes et, ils sont particulièrement importants entre le centre et la périphérie du réacteur. Aux points de mesure $r=+5$ mm les gradients de température modélisés selon l'axe x sont répertoriés tableau IV-3. Une erreur de 1 mm sur la position de la fibre à l'instant final peut donc entraîner une erreur moyenne de 15°C sur la température mesurée.

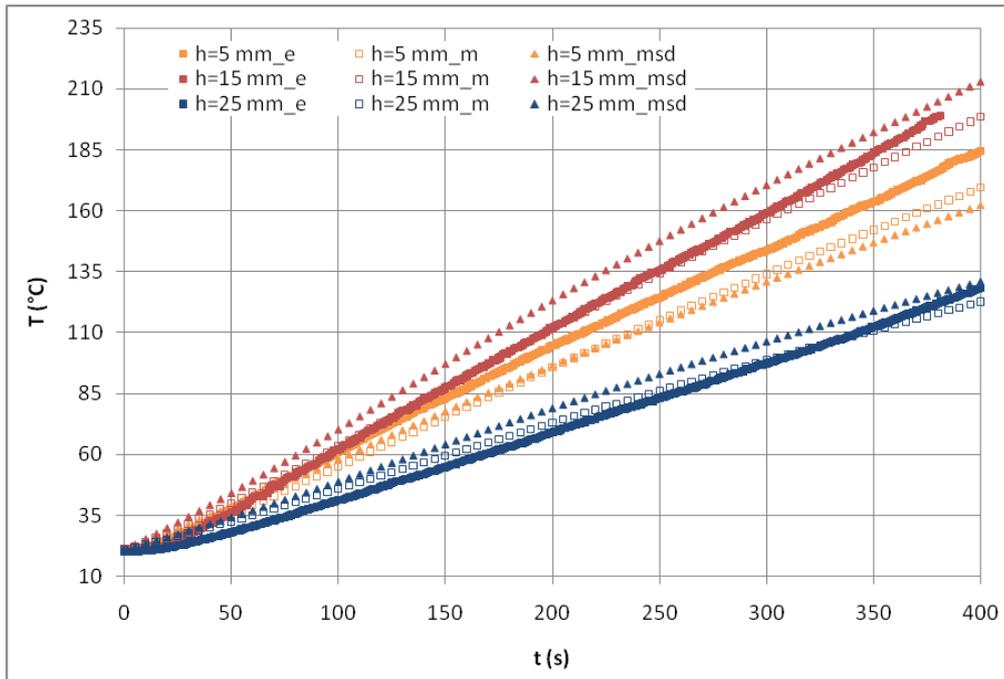


Figure IV-8 Evolutions temporelles des températures pour différentes hauteurs h de la sonde au centre du réacteur : e (expérimentation), m (modèle), msd (modèle sans doigt de gant).

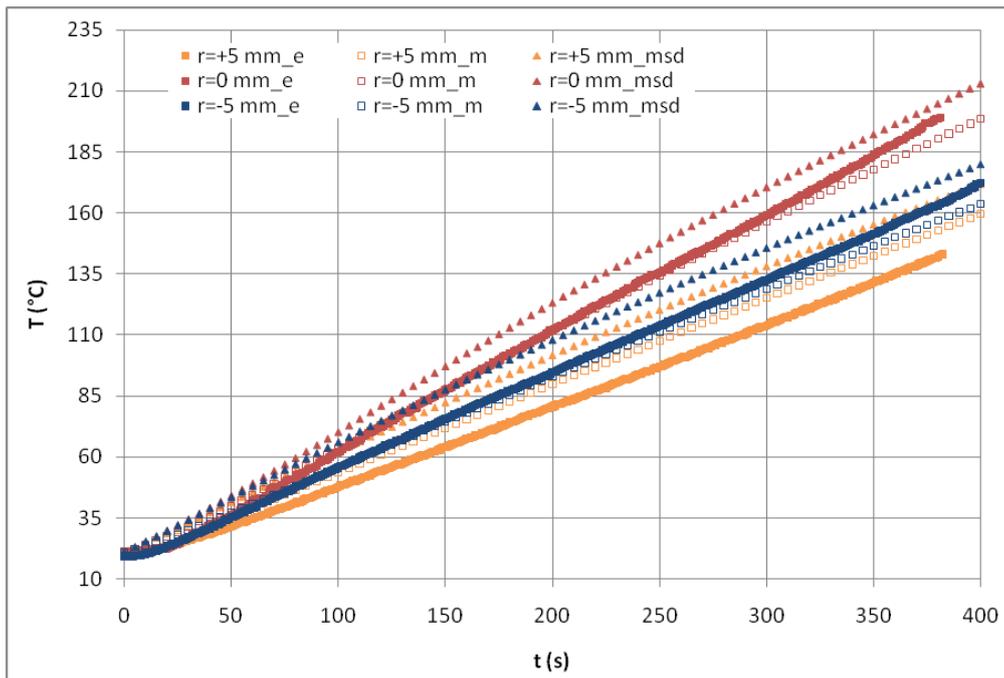


Figure IV-9 Evolutions temporelles des températures pour différents rayons r de la sonde au centre du réacteur $h=15$ mm: e (expérimentation), m (modèle), msd (modèle sans doigt de gant).

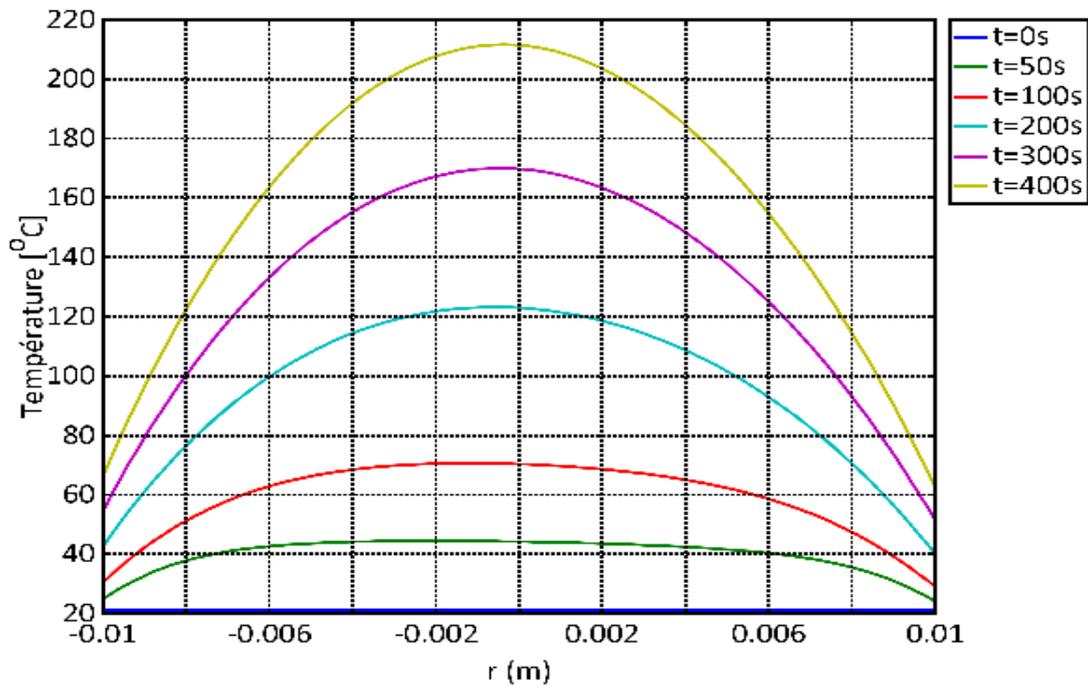


Figure IV-10 Température modélisée à t=0, 50, 100, 200, 300, 400 s sur l'axe x à h=15 mm sans doigt de gant

Tableau IV-3 Gradients de température en r=+5mm à différents instants

t (s)	∇T (°C/mm)
0	0
50	1
100	5
200	8
300	10
400	15

La fibre optique d'un diamètre de 1 mm, est guidée par un doigt de gant de 2 mm de diamètre interne. Une erreur de 1 mm sur le positionnement n'est donc pas illusoire, si l'on tient compte du simple mouvement de la fibre dans l'espace octroyé par le doigt de gant. Considérant cette sensibilité à la position de la sonde et du doigt de gant, nous pourrions aisément conclure de la bonne concordance entre les températures modélisées et mesurées.

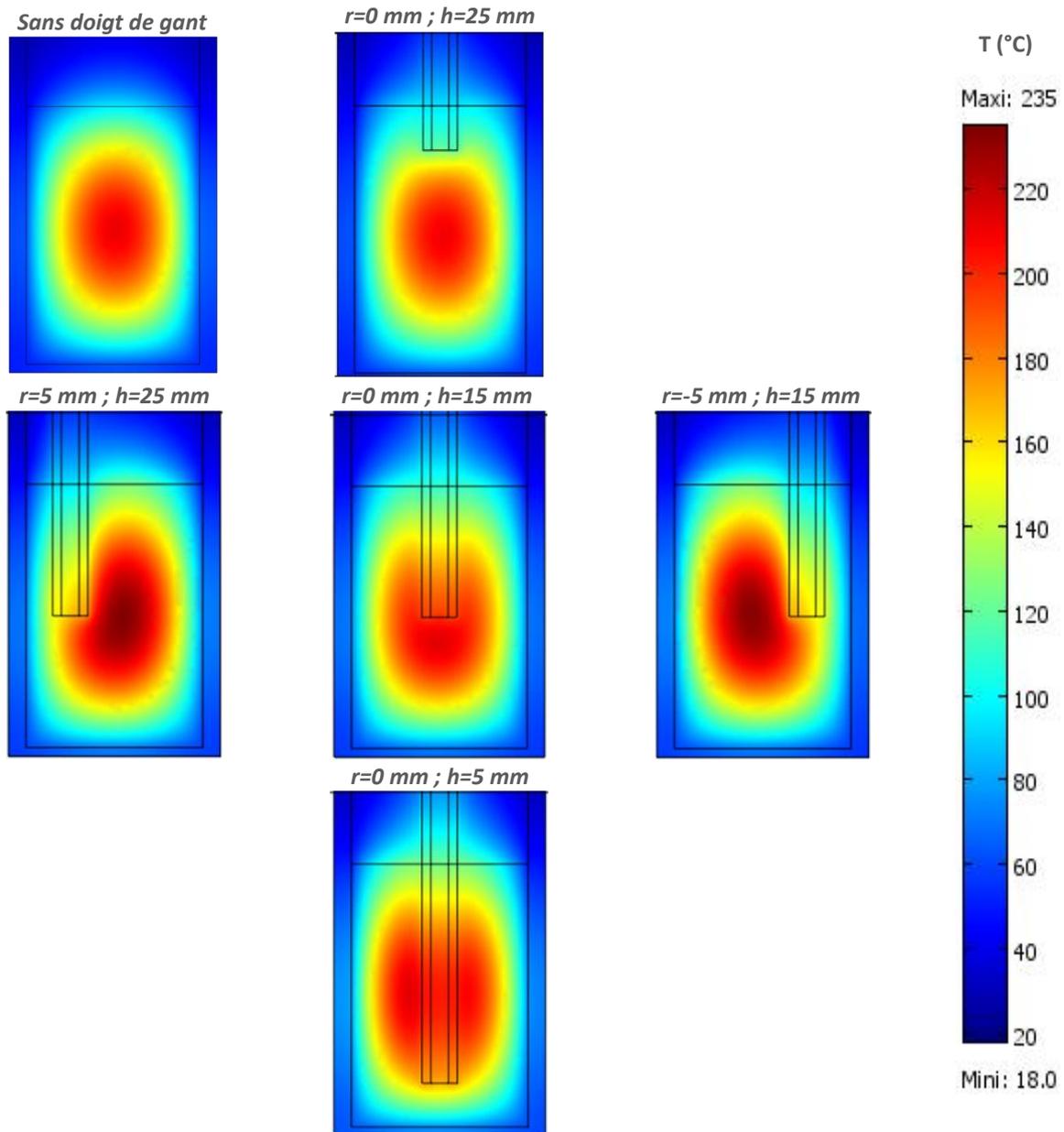


Figure IV-11 Coupe sur le plan (xoy) des profils de températures modélisés à $t=400 \text{ s}$ pour différentes positions du doigt de gant

L'ensemble des états finaux ($t=400\text{s}$) est représenté par leur coupe selon le plan (xoz) des profils de température (figure IV-11), et de champ électrique (figure IV-12). On peut s'intéresser alors, à l'influence du doigt de gant sur les températures dans le milieu. En premier lieu, celui-ci agit sur la quantité de matière soumise à l'irradiation micro-ondes, mais surtout sur la conductivité thermique du milieu. La conductivité thermique du milieu se trouve augmentée dans le cas présent ($\lambda_{\text{verre}} \approx 10 \times \lambda_{\text{lit}}$), diminuant ainsi le maximum de température atteint et améliorant l'homogénéité thermique du lit, en témoigne la coupe de température pour le doigt de gant placé à $r=0 \text{ mm}$, $h=5 \text{ mm}$ (figure IV-10). Cependant, un déplacement du doigt de gant dans la direction de propagation (selon x, $r=+5 \text{ mm}$, $r=-5 \text{ mm}$), a pour effet de concentrer le champ électrique, à l'opposé du doigt, et de créer un maximum de température supérieur de 20°C à celui observé dans le cas du doigt centré (figure IV-11 $r=5\text{mm}$).

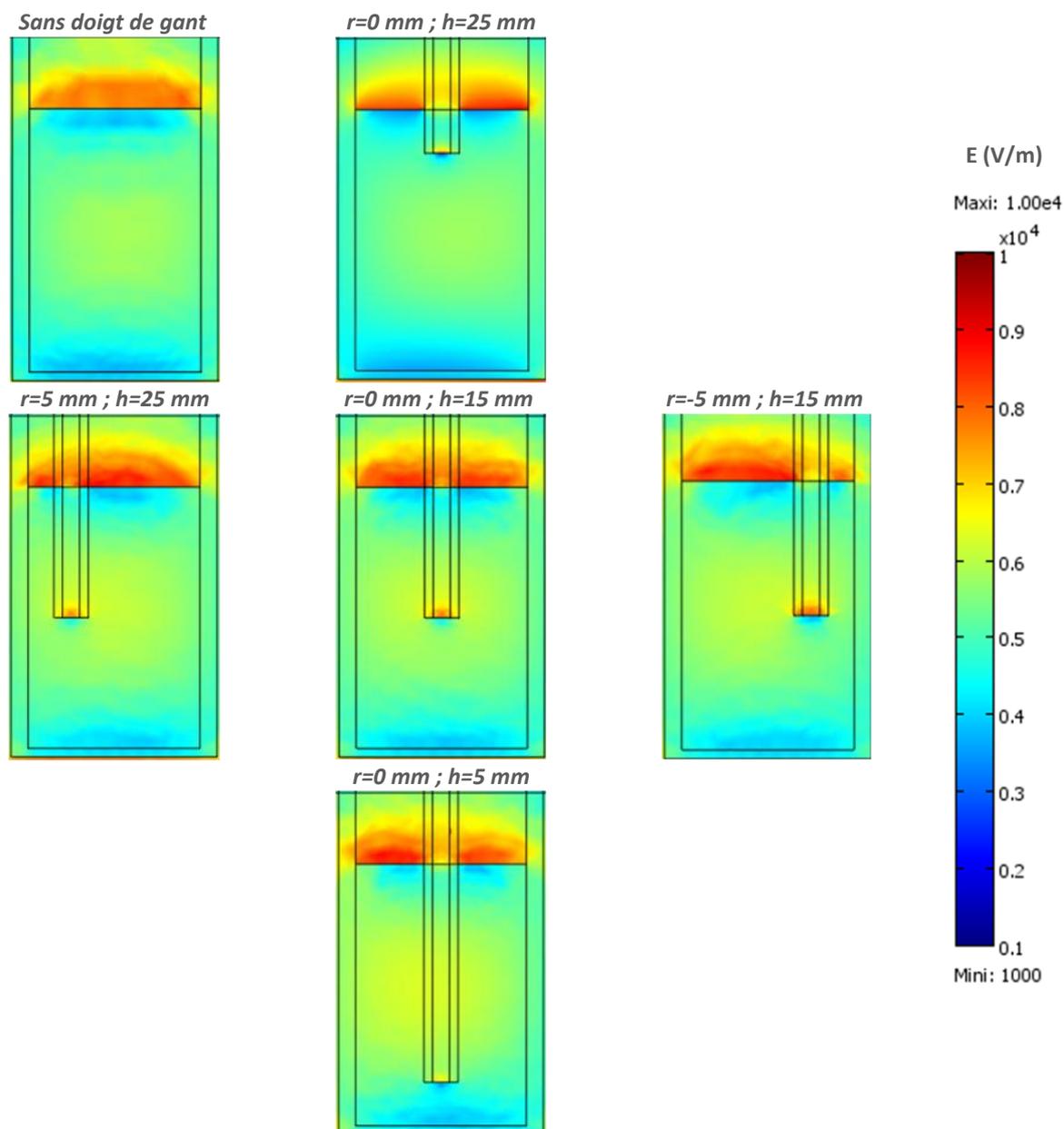


Figure IV-12 Coupe sur le plan (xoy) des profils de champ E modélisés à $t=400$ s à différentes positions du doigt de gant

Le doigt de gant influence, pour une part importante, les niveaux de champ électrique répartis dans le milieu (figure IV-12). Dans le cas d'un enfoncement important du doigt de gant, les niveaux de champ électrique augmentent ($h=25$ mm / $h=5$ mm), cette élévation des niveaux de champ est relative à la diminution des pertes diélectriques du milieu.

Les puissances absorbées pour les différentes expérimentations (figure IV-7) sont comparées à celles obtenues par modélisation (figure IV-13). On remarquera qu'une quantité de matière inférieure dans un milieu irradié sous micro-ondes ne signifie pas pour autant une puissance absorbée inférieure. Les pertes diélectriques moyennes du système diminuent certes, mais la répartition du champ électrique est modifiée avec la géométrie du nouveau système. Cette répartition joue un rôle prépondérant dans la conversion de

l'onde en chaleur, en effet, on observe notamment, une puissance absorbée calculée supérieure dans le cas du doigt de gant à h=5 mm par rapport à h=25 mm.

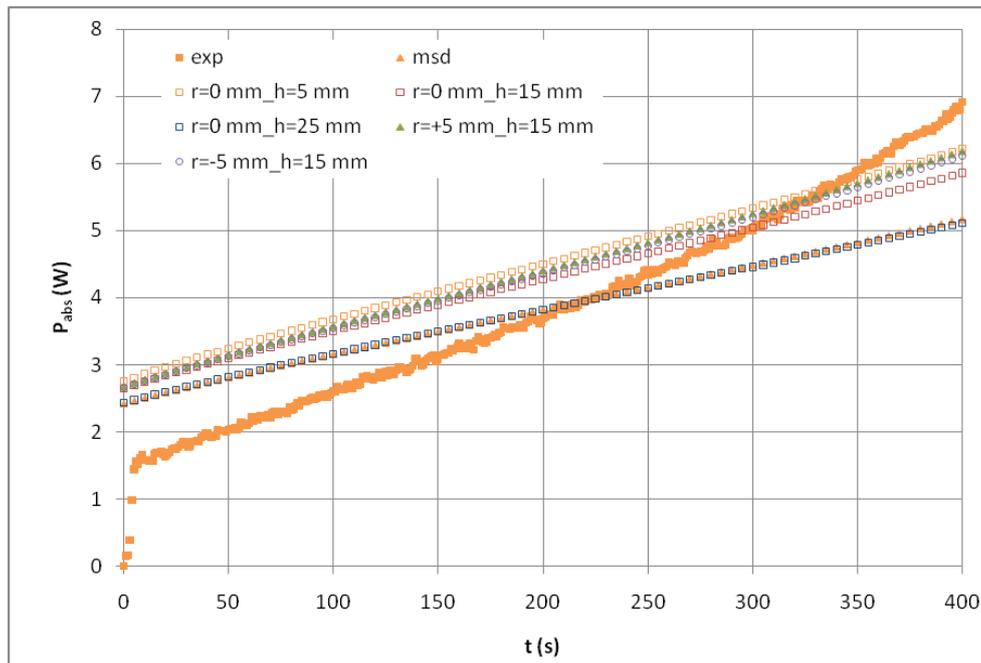


Figure IV-13 Evolution des puissances absorbées modélisées comparativement à la puissance mesurée.

CONCLUSION DE LA MODELISATION

La modélisation du chauffage sous irradiation micro-ondes d'un lit de zéolithe, statique, placé au sein d'un guide d'onde a été réalisée. Ce modèle a été validé par des données expérimentales. Les hypothèses prises, d'un milieu homogène, en permittivité et température ($T_{solide} = T_{gaz}$) semble donc être bien valides, même sans balayage gazeux. Les faibles puissances absorbées au sein de notre système permettent cette hypothèse en température. De plus, la précision des données de permittivités mesurées pour la zéolithe NaX, dans le chapitre II semble être suffisante pour que ces valeurs soient utilisées en modélisation.

Ces modélisations montrent l'importance des gradients de température en lit fixe irradié sous micro-ondes. La mesure d'une unique température locale est nullement représentative de celle du système. La modélisation est un moyen d'évaluation de ces gradients difficilement mesurables expérimentalement.

2.4.2. CHAUFFAGE SOUS MICRO-ONDES D'UN LIT TRAVERSE PAR N₂

2.4.2.1. EXPÉRIMENTATIONS

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Le dispositif expérimental d'irradiation micro-ondes est identique à celui employé précédemment. Seules la masse de zéolithe et les dimensions du réacteur sont modifiées : 12,5 g de NaX 3%eau/m. s. sur hauteur de 30 mm et un diamètre de 29 mm. L'irradiation s'effectue sous un balayage d'azote de 200 g/h et sur une durée de 300 à 500 secondes avec 19 W de puissance réelle au générateur mesurée par les coupleurs directionnels. Tout comme précédemment, la longueur de la cavité est déterminée par modélisation de champ électrique afin d'obtenir un centrage du champ électrique sur le réacteur (figure IV-16)

MESURES DE TEMPERATURE

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une fibre optique. La fibre est guidée dans un doigt de gant en verre de 2 mm de diamètre externe pour 0,5 mm d'épaisseur de paroi, la fibre optique est d'un diamètre de 1 mm (on considèrera par la suite qu'elle remplit par conséquent la totalité du doigt de gant). L'extrémité (inférieure) du doigt de gant est ouverte, la fibre sort du doigt sur une hauteur de 2 mm. La fibre et le doigt de gant sont déplacés conjointement à différentes hauteurs au centre du lit. Une étanchéité est assurée en amont de la fibre optique pour éviter tout passage de gaz dans le cylindre que représente le doigt de gant. Ce dispositif permet de limiter la perturbation du système.

GEOMETRIE ET MAILLAGE DU MODELE

La géométrie utilisée est similaire à celle employée pour le modèle précédant : seuls changent les dimensions du réacteur (29 mm de diamètre interne pour 2 mm d'épaisseur de parois), le lit d'adsorbant qui est placé à une hauteur de 5 mm de la paroi horizontale du guide d'onde et le doigt de gant qui est représenté par un demi-cylindre en verre de 2 mm de diamètre externe. La géométrie exacte du modèle est représentée figure IV-14 dans le cas du doigt de gant positionné à h=24 mm.

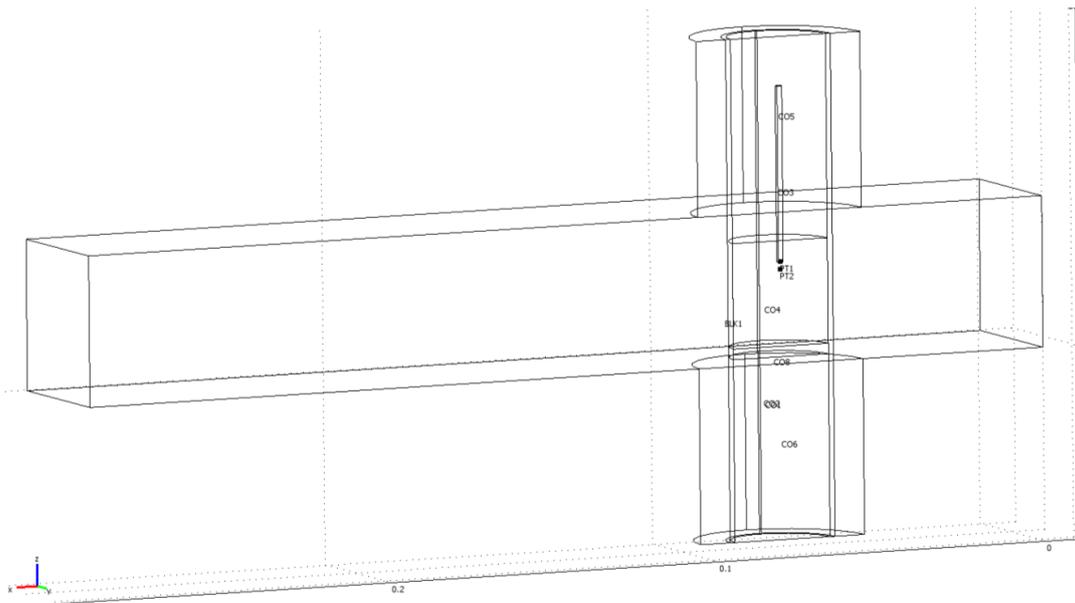


Figure IV-14 Géométrie du modèle de chauffage sous micro-ondes d'un lit d'adsorbants avec balayage d'azote, h=24 mm

Le maillage utilisé pour résoudre le problème est représenté sur la figure IV-15.

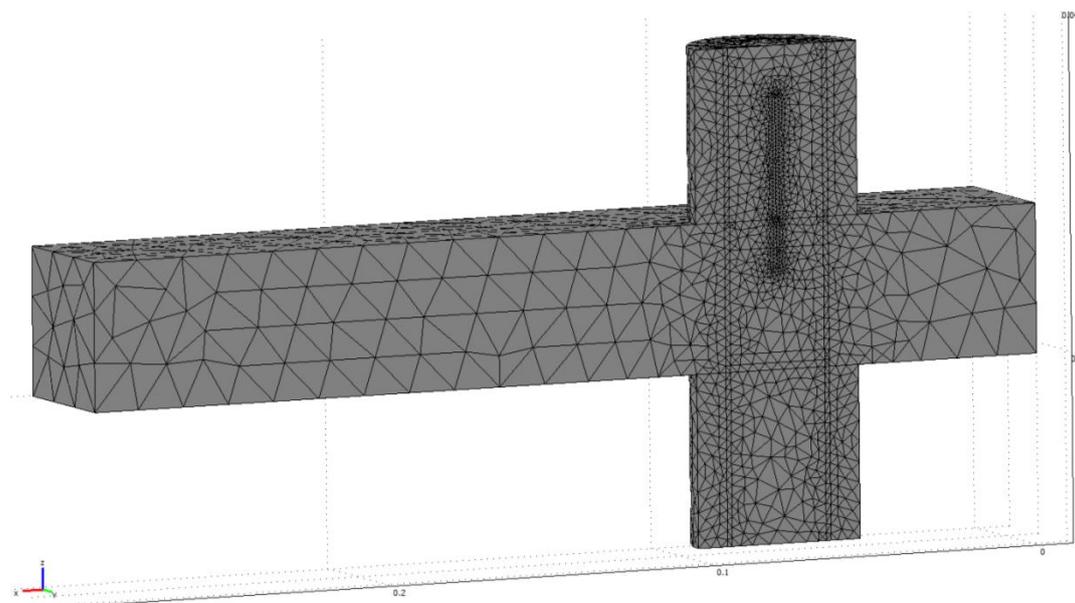


Figure IV-15 Maillage de la géométrie du modèle de chauffage sous micro-ondes avec balayage d'azote, h=24mm

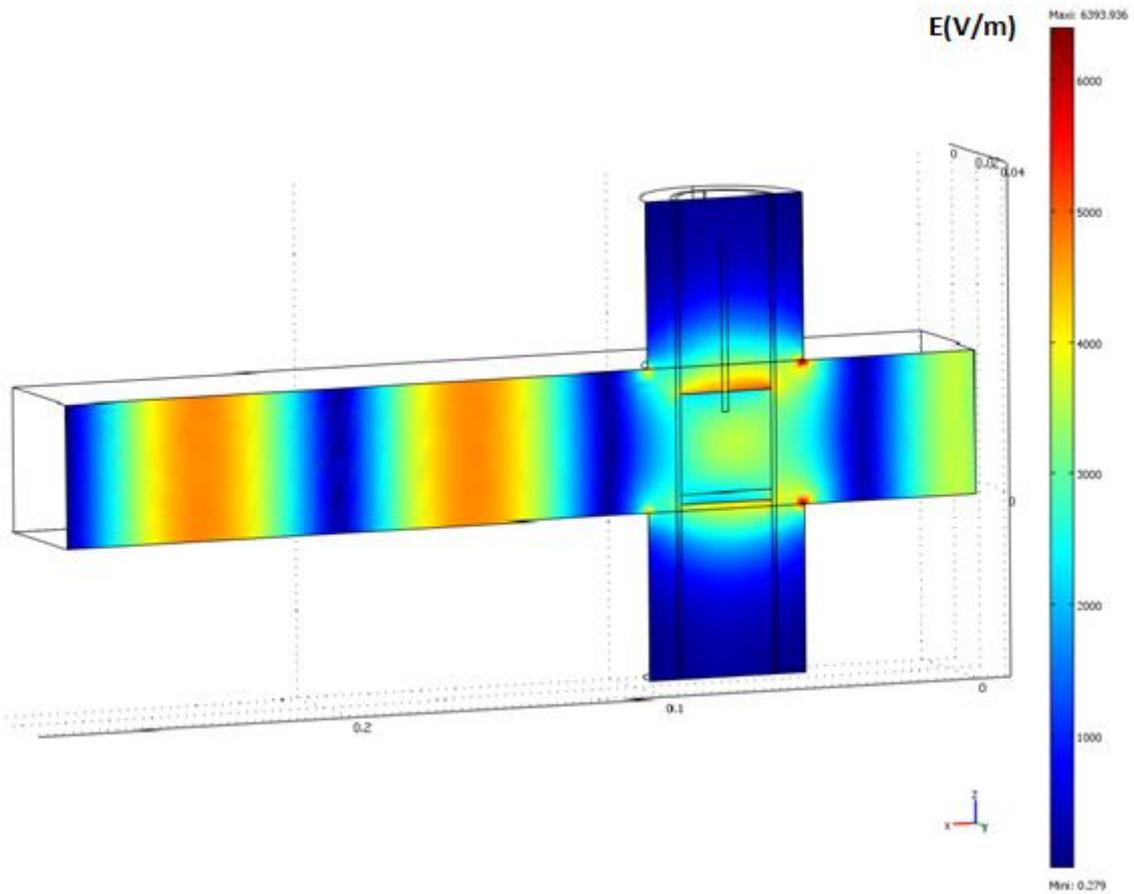


Figure IV-16 Distribution du champ électrique E (V/m) dans la cavité remplie du réacteur, h=24mm

..... DONNEES UTILISEES

Les constantes et expressions globales utilisées en addition et modifications de celles utilisées dans le premier modèle sont disponibles en annexe 4-3.

..... RESULTATS ET OBSERVATIONS

Les évolutions de températures expérimentales sont représentées en figure IV-17. On remarque, une hétérogénéité de température importante sur les différentes hauteurs du lit. Un gradient de température croissant, du fond vers la surface du lit, est présent (27°C au fond du réacteur contre 62°C en surface à t=300s). L'orientation du balayage d'azote du bas vers la partie supérieure du réacteur explique en partie cette observation : l'énergie convertie en chaleur au centre du lit migre par convection vers le haut du lit. Ces observations sont en accord avec les gradients de température observés lors des adsorptions en lit fixe. Le chauffage micro-ondes favorise, dans le cas de notre cavité, le chauffage du volume central du lit d'adsorbant. L'énergie est ensuite répartie par les mécanismes de transport par conduction et convection qui sont prépondérants lors d'un balayage gazeux.

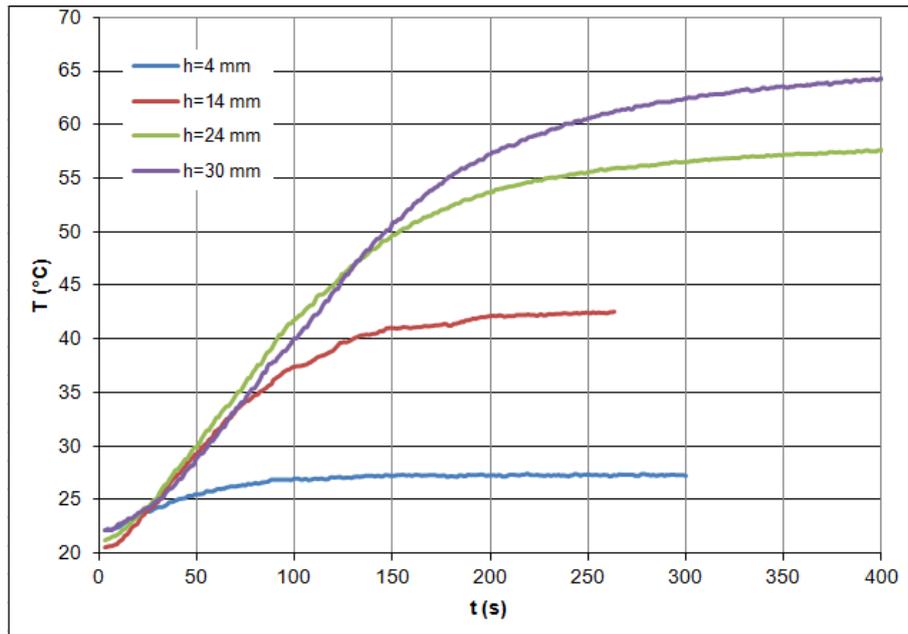


Figure IV-17 Températures mesurées à différentes hauteurs dans le lit à l'aide du doigt de gant de 2 mm de diamètre à extrémité ouverte

2.4.2.2. RÉSULTAT DES MODÉLISATIONS

OBSERVATIONS LOCALES

La modélisation a permis d'obtenir l'évolution des températures et de la puissance micro-ondes absorbée pour différentes hauteurs dans le lit. Les hauteurs dans le lit sont définies à partir de celle du fritté en verre présent sous le lit (figure IV-18).

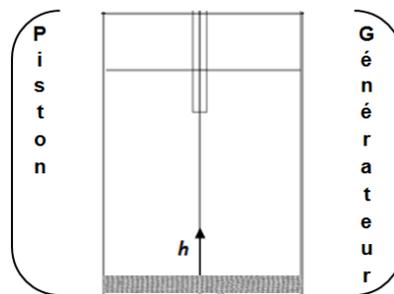


Figure IV-18 Représentation schématique du lit de zéolithes disposé dans le guide micro-ondes

Les données modélisées sont comparées aux données expérimentales et représentées sur la figure IV-19 pour les températures, figure IV-20 pour les puissances absorbées. Les trois premiers niveaux de mesure ($h=4$ mm, 14 mm et 24 mm) montrent une assez bonne adéquation entre les températures mesurées et modélisées. La différence entre les températures mesurées et modélisées est au plus de 5°C. Les puissances absorbées modélisées et mesurées suivent la même tendance, mais la précision à cette échelle de mesure des capteurs entraîne une différence importante avec la modélisation. Cette différence peut s'expliquer par la précision de l'acquisition des données des capteurs de puissance dans le cas de faibles puissances absorbées. En effet, l'acquisition des capteurs de puissances s'effectue à l'aide d'une sortie analogique en 0 – 1 V. Le minimum de tension représente 0 W, le maximum 200 W de puissance des capteurs de puissances incidentes

et réfléchies. La mesure de tension à l'aide de l'automate NI donne une précision de 1,2 mV, associée à celle en sortie du boîtier de mesure et du câblage, 5 mV de précision sur la mesure sont probables, c'est-à-dire rapporté aux puissances mesurées, 1 W de précision maximum.

En ce qui concerne la température mesurée à la surface du lit ($h=30$ mm), les évolutions observées en modélisation et expérimentalement diffèrent vers $t=250$ s. Les données obtenues par modélisation semblent prédire un terme de pertes thermiques plus important qu'expérimentalement. En effet, l'énergie micro-ondes absorbée se stabilise très rapidement dans le cas modélisé (figure IV-20, $h=30$ mm). Cette énergie ainsi convertie devient, à partir d'un moment, équivalente puis inférieure, aux pertes thermiques du système (transport convectif du fait du balayage gazeux dans le lit, convection naturelle aux parois et rayonnement thermique). Ces pertes thermiques sont, en effet croissantes avec l'élévation de la température ([IV-24], [IV-25]). Ainsi il découle, d'une puissance micro-ondes convertie constante, une stabilisation thermique de la température du système. Ici, elle est située aux alentours de 400s pour l'ensemble du lit. La mauvaise évaluation des termes de pertes thermiques dans le modèle peut expliquer ces différences. Dans le cas étudié, la disjonction entre les données expérimentales et la modélisation apparaît de façon plus prononcée en surface du lit. Une erreur d'évaluation du rayonnement thermique à la surface du lit peut influencer de manière très prononcée sur les températures proches de cette surface.

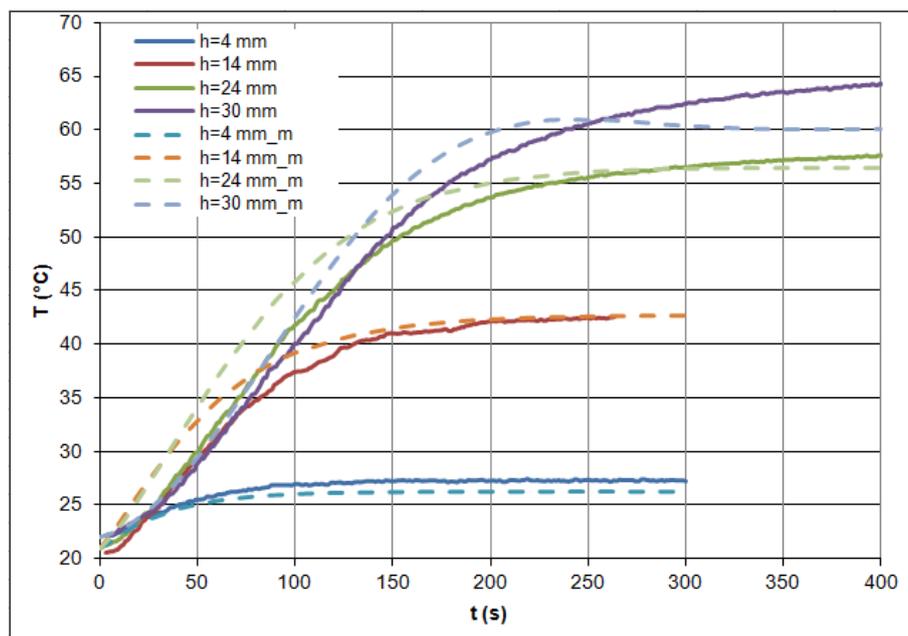


Figure IV-19 Comparaison des températures expérimentales et modélisées (m) au cours d'un chauffage sous micro-ondes et balayage d'azote

Si le terme de pertes thermiques par rayonnement est annulé à la surface du lit dans le modèle, les observations figure IV-21 sont obtenues. L'élévation de la température est désormais logiquement, plus rapide, et converge vers la température d'équilibre finale expérimentale. L'évolution transitoire de la température de surface n'est cependant pas vérifiée. Une variation de la température radiative de référence compensant le phénomène de rayonnement au cours du chauffage semble probable. En effet, celle-ci est maintenue

constante dans le modèle. Elle fait référence à la température extérieure au réacteur, mais dans l'enceinte de la cheminée micro-ondes.

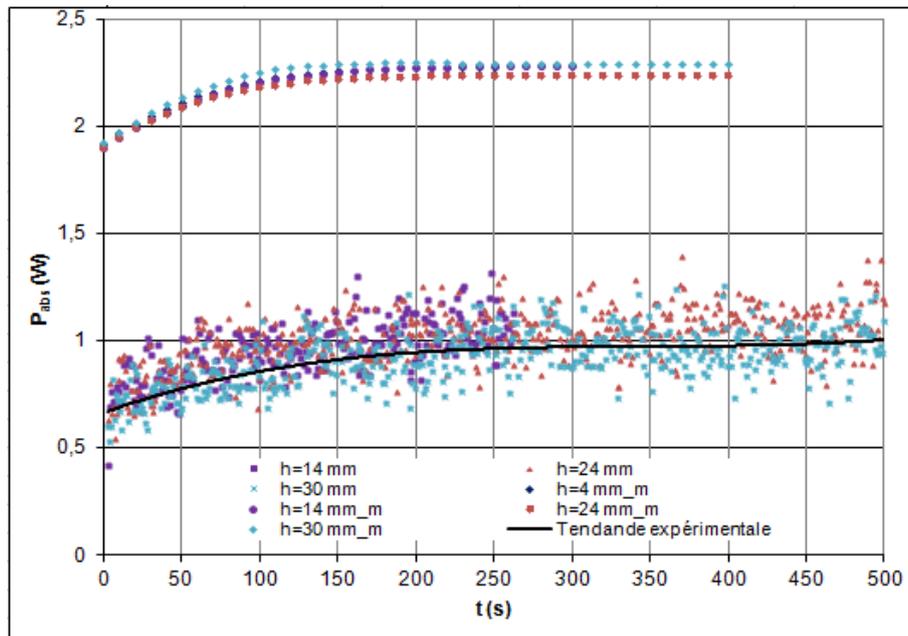


Figure IV-20 Comparaison des puissances absorbées expérimentales et modélisées (m) au cours d'un chauffage sous micro-ondes et balayage d'azote

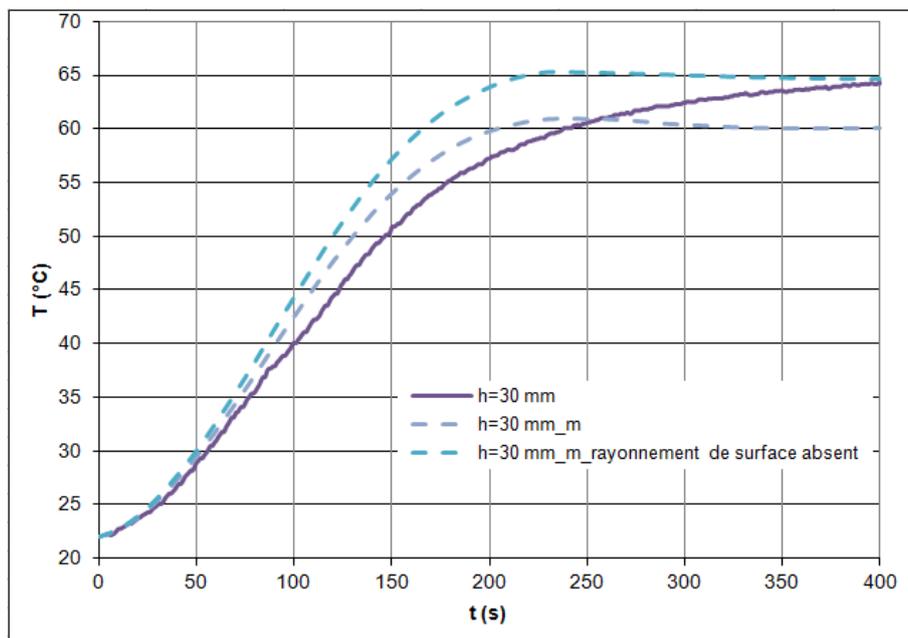


Figure IV-21 Evolution de la température à h=30 mm, comparaison des données expérimentales avec une modélisation avec ou sans un phénomène de rayonnement en surface du lit d'adsorbant

La prise en compte d'une température radiative variable, différente d'une température extérieure constante (T_{ext} [IV-5]) est donc nécessaire. En l'absence de données expérimentales, la cheminée a été représentée symboliquement comme une ailette thermique de taille semi-infinie. La température en bout de cheminée (à une distance semi-infinie) est donc supposée en équilibre avec la température extérieure. La

température radiative de référence est prise comme étant la moyenne logarithmique entre la température de surface du lit en paroi (T_{paroi}) et la température extérieure [IV-36]. L'évolution de la température de référence radiative ainsi calculée au cours de l'expérimentation est représentée (figure IV-22). Les données modélisées sont comparées à celles expérimentales et montrent des évolutions plus conformes que lorsque cette variation n'est pas considérée.

$$T_{radiative}(K) = \frac{(T_{paroi} - T_{extérieure})}{\ln(T_{paroi}/T_{extérieure})} \quad [IV-36]$$

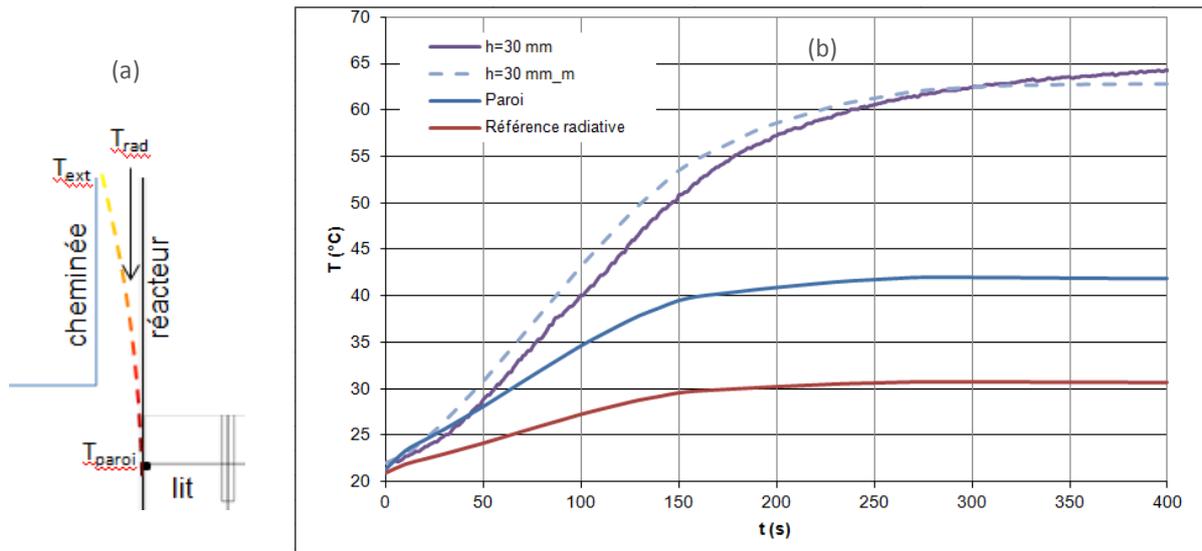


Figure IV-22 Evolution de la température à $h=30$ mm, comparaison des données expérimentales avec une modélisation avec ou sans un phénomène de rayonnement en surface du lit d'adsorbant

DISTRIBUTION DU CHAMP ELECTRIQUE

La distribution du champ électrique dans le lit d'adsorbant est globalement centrée sur le lit d'adsorbant, en témoigne sa représentation sur le plan (xoz) du lit d'adsorbant (figure IV-23).

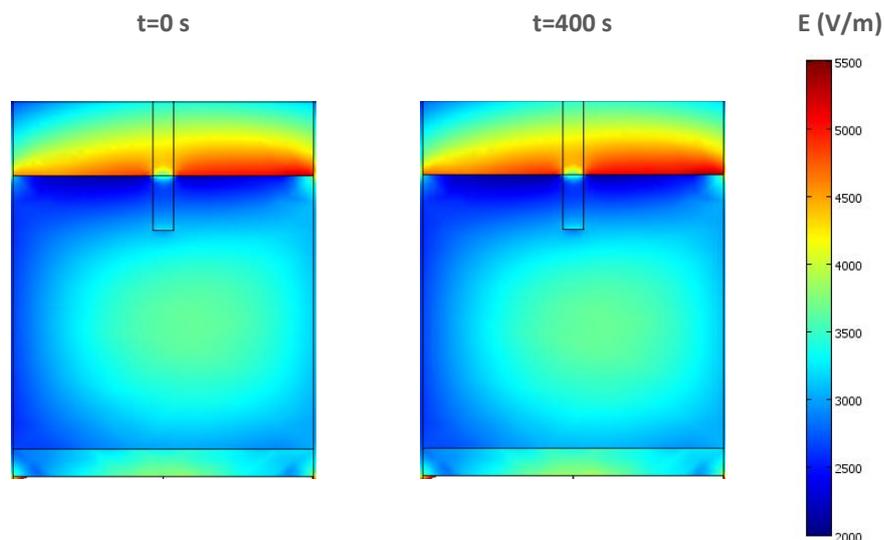


Figure IV-23 Représentation du champ électrique E (V/m) sur le plan xoz du réacteur, à $t=0$ et 400 s, $h=24$ mm

Le maximum du champ électrique ne se déplace que légèrement au fur et à mesure de l'irradiation micro-ondes ce qui entraîne une augmentation de la température du lit et une croissance des permittivités du milieu. Cette évolution reste cependant limitée. En effet, l'intégration des permittivités du lit donne une valeur de $2,30-j*0,15$ à l'instant initial (zéolithe sèche, 20°C , $t=0\text{s}$), pour à l'instant final $2,36-j*0,18$ ($t=400\text{s}$). La partie réelle de la permittivité définit la longueur d'onde dans le milieu ainsi la position des maximums de champ électrique, la partie imaginaire, son amplitude. Dans le cas présent, la variation de la partie réelle n'est que de 2,6%. Si l'augmentation de la température moyenne du système avait été jusqu'à 250°C , la permittivité du lit aurait atteint $2,86-j*0,67$. La variation de la position du maximum restera cependant toujours faible, seule l'amplitude du champ se trouve très légèrement affaiblie (figure IV-24). La puissance absorbée correspondante évolue alors de $1,9\text{ W}$, à $2,2\text{ W}$ puis à 8 W et confirme ces observations indirectes par sa proportionnalité avec la partie imaginaire. Au cours d'une désorption sous micro-ondes, les permittivités du système évoluent entre ces deux frontières de permittivité : une zéolithe fortement chargée en eau à température ambiante, jusqu'au cas d'une zéolithe déshydratée à haute température. Les répartitions du champ électrique pour ces deux cas extrêmes sont représentés figure IV-24. Les champs apparaissent toujours globalement centrés, dans le réacteur, seules leurs amplitudes varient du fait des différences de pertes diélectriques. Une modification de la longueur de la cavité n'est donc pas nécessaire au cours d'une désorption d'eau sur NaX, si l'on souhaite garder un maximum de champ électrique au centre du lit.

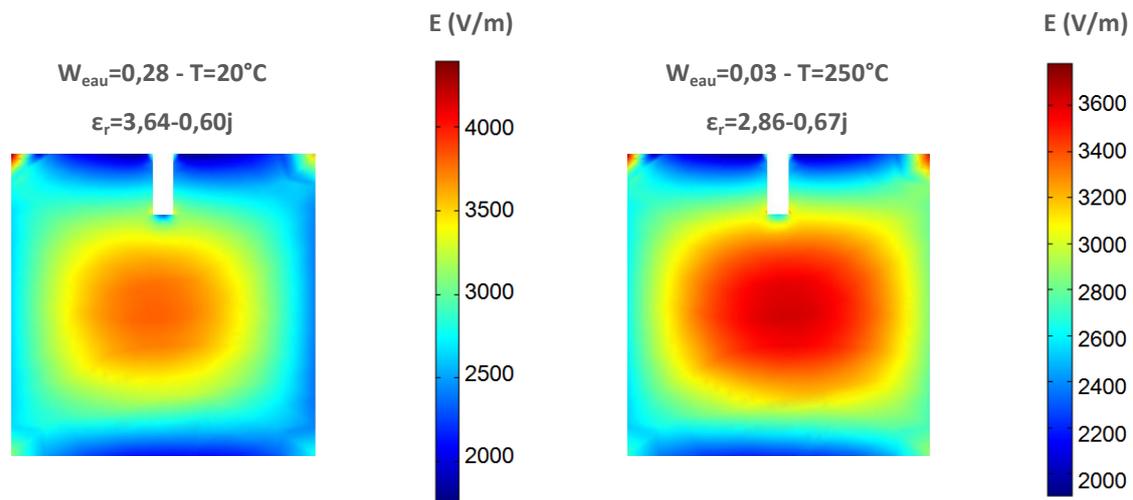


Figure IV-24 Représentation du champ électrique E (V/m) sur le plan xoz du réacteur, pour une zéolithe chargée à température ambiante et sèche à haute température

DISTRIBUTION DE LA VITESSE SUPERFICIELLE ET DES TEMPERATURES

L'obtention de la vitesse superficielle du gaz sur le réacteur a également son importance, en témoigne sa représentation figure IV-25. Elle évolue par dilatation thermique du gaz et également à cause des pertes de charge. La cause prépondérante des fortes variations est assurément l'évolution de la température comme le montrent les variations entre l'état initial ($t = 0\text{ s}$) et final ($t = 400\text{ s}$). Les pertes de charge ont une faible influence comme l'avait prédit le calcul en statique sur la hauteur du lit, dont la dimension est trop faible pour engendrer des pertes de charge conséquentes. La résolution des pertes de charge reste cependant nécessaire. En effet, elle permet d'imposer une vitesse nulle au niveau de la sonde de température. Une température

légèrement supérieure en ce point est engendrée, par diminution du transport convectif, et améliore ainsi la qualité de la modélisation.

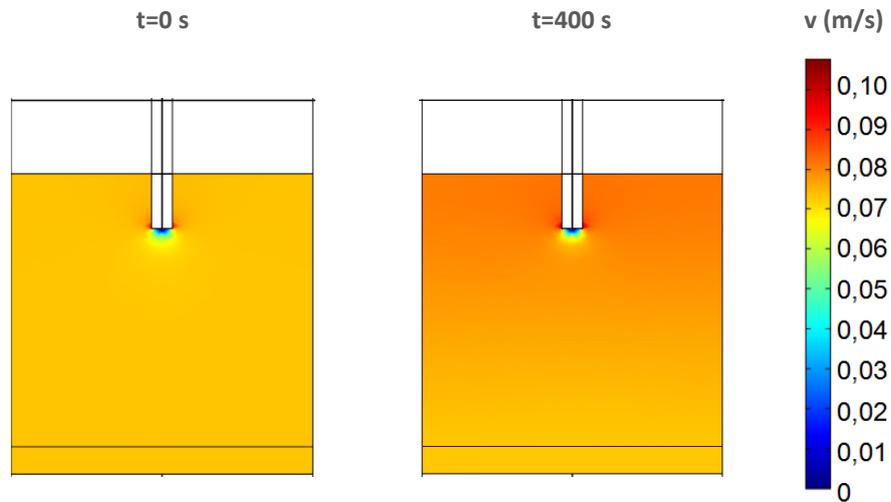


Figure IV-25 Représentation de la vitesse superficielle du fluide sur le plan (xoz) du réacteur à t=0 et 400 s, (m/s), h=24 mm

L'influence du doigt de gant utilisé est cependant moindre comparée à celui de taille plus importante utilisé précédemment, en témoigne les profils de température obtenus sur la coupe (xoz) du réacteur (figure IV-26).

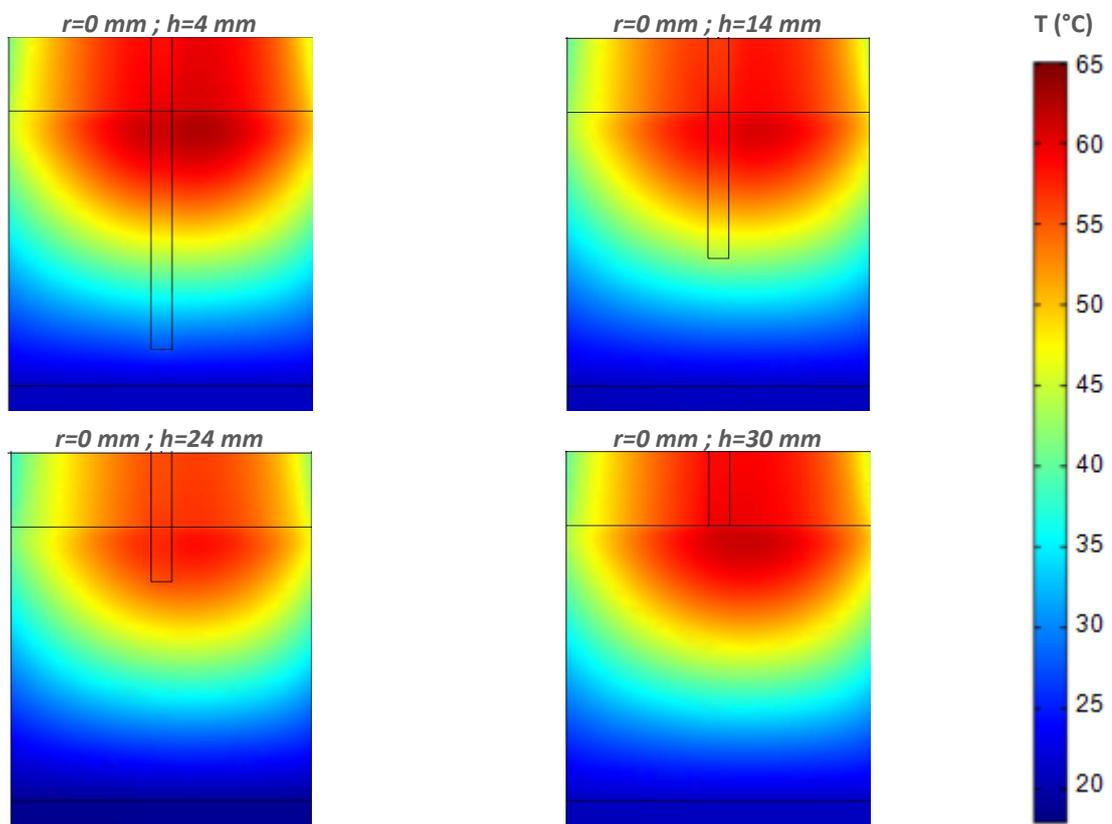


Figure IV-26 Profils de températures à t=300 s au sein du lit de zéolithe pour différentes hauteurs de sonde

Les profils des températures résultants de l'irradiation micro-ondes au sein du lit de zéolithe sont représentés figure IV-27 à différents instants dans le cas de la sonde de température placée à $h=24$ mm. On remarquera que l'augmentation de la température s'effectue de prime abord au niveau du maximum du champ E ($t= 50$ s) puis au fur et à mesure de l'avancement, les gradients de température augmentent et un déplacement du maximum de température vers la partie supérieure du lit est observé. Ce déplacement est en lien direct avec le transport convectif engendré par le balayage gazeux du bas vers le haut du lit et en conformité avec les données expérimentales mesurées.

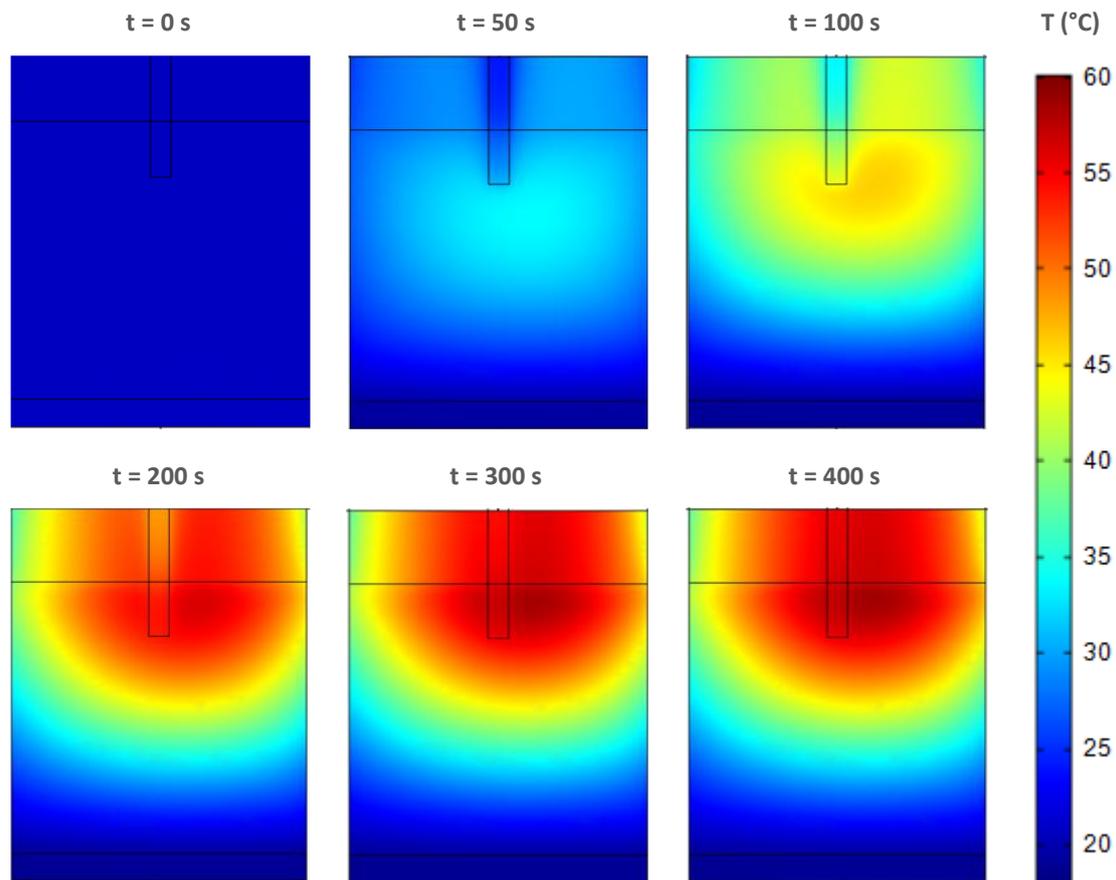


Figure IV-27 Profils de température au sein du lit de zéolithe, $h=24$ mm, plan (xoz)

CONCLUSION DE LA MODELISATION

La modélisation du chauffage sous irradiation micro-ondes d'un lit de zéolithe placé au sein d'un guide d'onde associé à un courant gazeux traversant le lit a été réalisée dans cette partie.

Cette modélisation permet de comprendre la dynamique de formation des gradients thermiques au cours du chauffage micro-ondes d'un lit fixe d'adsorbant traversé. Le chauffage micro-ondes est toujours hétérogène malgré l'introduction d'un balayage gazeux. Le gradient thermique est contrôlé pour l'essentiel par ce courant gazeux, du bas vers le haut. Une température locale ne reflète nullement la température du lit. Une désorption sous micro-ondes engendrera certainement une hétérogénéité de distribution des masses adsorbées. La modélisation d'une désorption sous micro-onde peut être envisagée à l'issue de cette validation intermédiaire.

3. DESORPTION D'EAU EN LIT FIXE

3.1. PROBLEME

Après avoir introduit précédemment le couplage de la conversion électromagnétique et des propriétés du milieu, la description du phénomène d'adsorption reste nécessaire pour réaliser la modélisation d'une désorption sous irradiation micro-ondes d'une espèce en phase gazeuse.

Les équations décrites pour le modèle précédent restent valables en partie : la résolution de la distribution de l'onde électromagnétique n'est pas modifiée ; cependant le phénomène d'adsorption étant exothermique l'équation de la chaleur doit être adaptée. Dans la suite du document seront décrites les équations modifiées du modèle précédent, auxquelles s'additionne la description du transfert de matière par diffusion et convection.

3.2. TRANSFERTS THERMIQUES

3.2.1. EQUATION DE LA CHALEUR

Dans ce modèle, l'hypothèse d'une homogénéité de température entre les phases solide et fluide est toujours faite. L'équation de la chaleur prend en compte désormais l'endothermicité de la désorption. L'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads}^i (kJ/kg i) pour chaque adsorbat i, est introduite en conséquence. On ne considère a priori aucune adsorption/désorption du gaz vecteur (azote): les isothermes d'adsorption de l'azote sur les zéolithes mettent en évidence des capacités et énergies d'adsorption très faibles. Sur la zéolithe NaX un maximum de 0,2 mmol [8] d'azote /g d'adsorbant s'adsorbe contre 14 dans le cas de l'eau [9] à 343 K. L'équation [IV-37] intègre ces modifications.

$$\rho_{gaz} C p_{gaz} \times \nabla(v \times T) + \nabla \times (-\lambda_e \times \nabla T) + (\epsilon_{lit} \times \rho_{gaz} C p_{gaz} + \rho_{lit} C p_{lit} + \sum_i q_i C p_i) \frac{\partial T}{\partial t} = Q_{MO} - \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial t} \Delta H_i^{ads} \quad [IV-37]$$

ρ_{lit} (kg /m³) représente la masse volumique du lit d'adsorbant, q_i (kg i/m³) la masse de i adsorbé par unité de volume du lit de zéolithe. A l'équilibre thermodynamique, cette masse adsorbée est appelée q_i^e et correspond aux produits de la capacité d'adsorption fournie par l'isotherme d'adsorption du solide considéré (kg i/kg adsorbant) par la masse volumique du lit de zéolithe employé expérimentalement. L'eau est l'espèce ici considérée comme adsorbat. Peu de données d'équilibre existent, sur une large gamme de température pour cette espèce [10]. Les adsorption/désorption sont des phénomènes dont la vitesse est limitée par les phénomènes de diffusion des molécules au sein du solide. Une vitesse d'adsorption/désorption $\frac{\partial q}{\partial t}$ (kg i/(m³ * s)) dans le solide est considérée. Cette vitesse tend vers une valeur nulle dès que le solide atteint un chargement en adsorbat correspondant à un équilibre entre la phase fluide et solide qui dépend des conditions de pression et température.

3.2.2. CONDUCTIVITÉ THERMIQUE EFFECTIVE

L'homogénéité thermique entre la phase fluide et solide est toujours supposée. Une conductivité thermique effective est calculée de la même manière que décrite précédemment. Le modèle développé par

Schunlder et Zehner[11] et amélioré par Hsu [12] auquel s'ajoute une contribution du rayonnement intergrains, ainsi qu'une contribution dynamique permettant la prise en compte de la convection assurée par le balayage gazeux (annexes 1-1 et 4-2) est utilisé. Au cours d'une désorption, la masse adsorbée varie. Cette variation entraîne une modification de la conductivité thermique effective des grains, et par suite du lit d'adsorbant. Si on considère une répartition aléatoire de la phase solide et de la phase adsorbée, la moyenne géométrique des conductivités thermiques de chacun des constituants peut s'appliquer [13], [14]. Cette expression est particulièrement adaptée quand la conductivité des deux espèces est éloignée contrairement à la relation développée par Maxwell [15] qui sous-estime le calcul du terme de conductivité.

$$\lambda_{grain} = \lambda_{ads}^{\%i} \times \lambda_{solide}^{1-\%i} \quad [IV-38]$$

λ_{ads} (W/(m*K)) représente la conductivité thermique de la phase adsorbée (un état liquide est supposé représenter cette phase). %i définit le pourcentage volumique de chargement du grain en adsorbat i. Le tableau IV-4 détaille le calcul des conductivités de grains NaX pour différents niveaux de chargement en eau.

Tableau IV-4 Conductivités thermiques à 298 K, pour un grain de NaX à deux niveaux de chargement en eau

	λ (W/(m*K))	ρ (kg/m ³)
Grain NaX	0,15	1126
Eau liquide	0,602	1000
Toluène liquide	0,131	86
%i/ m. s.	%eau_v	λ_{grain}^{eau} (W/(m * K))
3	3,2	0,157
30	25,2	0,213

La variation de conductivité thermique d'un grain de zéolithe NaX avec son niveau de chargement en adsorbat doit être prise en compte notamment dans le cadre d'adsorbats à forte conductivité thermique comme l'eau.

3.2.3. CONDITIONS AUX LIMITES DES DOMAINES

3.2.3.1. PAROIS EXTERNES DU RÉACTEUR

De la même manière que précédemment la conductance globale au transfert thermique à la paroi peut être représentée comme la somme des conductances interne, externe et dans la paroi [IV-39].

$$\frac{1}{D_i h_w} = \frac{1}{D_i h_i} + \frac{1}{D_e h_e} + \frac{e}{\lambda_{verre} D_{lm}} \quad [IV-39]$$

h_w (W/(m²*K)) est le coefficient de transfert thermique globale du réacteur, h_e (W/(m²*K)) le coefficient de transfert thermique représentant la convection naturelle, λ_{verre} (W/(m*K)) la conductivité du verre, e (m) l'épaisseur de la paroi du réacteur, D_{lm} (m) la moyenne logarithmique des diamètres interne-externe du réacteur.

3.2.3.2. ENTREE-SORTIE DES «GAZ»

Une condition de conservation du flux de chaleur est appliquée à l'entrée de gaz du réacteur.

$$-n \times (-\lambda_e \nabla T) = v \times \rho_{gaz} C p_{gaz} \times (T_{ext} - T) \quad [IV-40]$$

A la sortie du réacteur, une condition de flux convectif est appliquée associée à des pertes par rayonnement.

$$n \times (-\lambda_e \nabla T) = \epsilon_{zéolithe} \sigma_B (T_{rad}^4 - T^4) \quad [IV-41]$$

3.3. TRANSFERTS DE MATIÈRE

3.3.1. EQUATION BILAN DES TRANSFERTS DE MATIERE SUR LE REACTEUR

Pour un mélange gazeux contenant un nombre de produits i adsorbables, le bilan massique pour chaque composant i s'écrit sur une tranche de lit, comme étant :

$$\nabla(-D_L \nabla C_i) + \nabla(v \times C_i) + \epsilon_{lit} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad [IV-42]$$

D_L (m²/s) représente uniquement la dispersion axiale du fluide, la dispersion radiale étant négligée. $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ (kg i /(m³ * s)) définit la vitesse d'adsorption du composé i adsorbé dans le lit. Celle-ci est fonction de la résistance diffusionnelle de l'espèce i dans la phase microporeuse du grain et de la limite adsorbable imposée par les données d'isothermes d'adsorption pour le composé i sur l'adsorbant considéré.

Dans le cas de composés adsorbables présents en phase diluée, on peut utiliser le modèle simplifié linéaire introduit pour la première fois par Glueckauf [16]. Ce modèle considère la particule d'adsorbant comme étant homogène et contenant une phase adsorbée en concentration uniforme dans la particule représentée ici par le cristal de zéolithe. Cette hypothèse permet d'utiliser un coefficient k_i (1/s) de résistance au transfert global incluant l'ensemble des phénomènes de résistance au transfert de matière (film + micropores + macropores) s'écrivant de la forme suivante dans le cas de particules sphériques :

$$\frac{1}{k_i} = K_i \left(\frac{R_p}{3 \times k_{pi}} + \frac{R_p^2}{\Omega \times \epsilon_{particule} \times D_{pi}} + \frac{R_c^2}{\Omega \times D_{ci} \times K_i} \right) \quad [IV-43]$$

D_{pi} (m²/s) et D_{ci} (m²/s) représentent respectivement les coefficients de diffusion effectifs dans les macro- et mésopores du solide, et le cristal de zéolithe (diffusion microporeuse) pour l'espèce i . k_{pi} (m/s) représente le coefficient de transport de l'espèce i dans le film limite entourant le grain de solide. R_p (m) et R_c (m) représentent respectivement les rayons des grains et cristaux de zéolithes. Ω une constante, généralement fixée à une valeur de 15. K_i représente la constante d'équilibre d'Henry pour l'équilibre d'adsorption de l'espèce i (à savoir la pente de l'isotherme d'adsorption à faible pression).

Après calcul des différents termes de diffusion (annexe 4-6), le terme de diffusion microporeuse est considéré comme le seul terme limitant. On suppose alors une concentration uniforme entre la phase fluide intergrain et au sein du grain. Aucune résistance au transfert de matière dans la particule n'est considérée dans la phase macroporeuse. Aussi en ne prenant pour seul facteur limitant la diffusion microporeuse D_{ci} (m²/s) on peut réduire la définition du coefficient de transfert global à :

$$\frac{1}{k_i} = \frac{R_c^2}{\Omega \times D_{ci}} \quad [IV-44]$$

La relation suivante [IV-45] pour un solide bi-disperse, tel une zéolithe, est proposée et utilisée avec succès par Cabbar et al, (1996) [17].

$$k_i = D_{ci} \times \frac{15(1-\varepsilon_a)}{R_c^2} \quad \text{[IV-45]}$$

ε_a définit la porosité des grains de zéolithes au niveau macroporeux : c'est-à-dire en excluant celle présente dans les cristaux de zéolithes. Par suite, la vitesse d'adsorption $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ peut donc s'écrire selon la LDFS (Linear Driving Force Solide (I-1.3.2.2)) comme:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^e - q_i) \quad \text{[IV-46]}$$

L'estimation des coefficients de diffusion en annexe 4-5 donne une valeur de $\frac{D_c}{R_c^2} \approx 0,4$ pour les couples d'adsorbats considérés. Aussi, si l'équation [IV-45] est appliquée, le calcul de k_i est possible et donne une valeur aux alentours de 4 s^{-1} . Cette valeur supérieure à 1, estime donc que le transport dans le solide n'est pas limitant.

3.3.2. CONDITIONS AUX LIMITES DES DOMAINES

3.3.2.1. PAROIS VERTICALES DU RÉACTEUR

Les parois verticales du réacteur sont étanches, une condition d'isolation est appliquée à ces parois, à savoir aucun flux de matière ne traverse ces parois.

$$n \times (-D_L \nabla C_i + C_i v) = 0 \quad \text{[IV-47]}$$

De plus aucun phénomène d'adsorption n'a lieu en dehors du domaine représentant le lit d'adsorbant, la vitesse d'adsorption est donc nulle aux parois.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad \text{[IV-48]}$$

3.3.2.2. ENTRÉE-SORTIE GAZ DU RÉACTEUR

A l'entrée du réacteur, une condition de conservation du flux matière entrant est appliquée.

$$-n \times (-D_L \nabla C_i + C_i v) = C_{i0} v_0 \quad \text{[IV-49]}$$

C_{i0} (kg/m³) représente la concentration massique en composé i présent initialement dans le courant gazeux, v_0 (m/s) la vitesse superficielle du gaz à l'entrée du réacteur. A la sortie du réacteur, une condition de flux convectif est appliquée : la concentration du gaz n'évolue plus selon z , le gaz n'étant plus en contact avec l'adsorbant.

$$n \times (-D_L \nabla C_i) = 0 \quad \text{[IV-49]}$$

3.4. VALIDATION EXPÉRIMENTALE

3.4.1. EXPÉRIMENTATIONS

3.4.1.1. PROCÉDURE

Un système expérimental identique à celui employé en 2.4.2, pour le réacteur et le système de mesure en température a été utilisé. La procédure nécessite désormais l'observation des concentrations en sortie du réacteur, aussi, le banc d'essai employé dans le chapitre III est désormais utilisé avec son capteur d'humidité. Les mesures de puissances micro-ondes ne s'effectuent plus que grâce à deux capteurs de puissance situés en amont et en aval de la charge à eau.

Le chargement du réacteur, à l'opposé des expérimentations précédentes, est réalisé avec un lit de zéolithe saturée en eau (28% / m. s.), d'une hauteur de 30 mm centrée dans la cheminée micro-ondes. Le débit gazeux est fixé constant à 300 g/h en azote 100 ppm_v d'eau. Le réacteur est premièrement mis sous balayage seul du gaz : l'eau adsorbée sur NaX désorbe de façon très légère, puis la concentration du courant gazeux tend à s'équilibrer. Cette première étape permet de stabiliser au mieux le système et de s'affranchir des retards d'acquisition inhérents des capteurs avant de débiter l'irradiation. L'irradiation micro-ondes s'effectue par pulses longs d'une centaine de secondes à 50 W en puissance incidente jusqu'à atteindre la limite de pression partielle de condensation de l'eau à température ambiante 24000 ppm_v (une condensation peut survenir expérimentalement en sortie du réacteur et le capteur d'humidité à également cette limite de mesure). Tout comme sur la figure IV-16, le champ électrique est centré préalablement par modélisation.

3.4.1.2. RESULTATS ET OBSERVATIONS

L'évolution des différentes mesures au cours de la désorption est représentée figure IV-28. La première étape d'équilibrage avec le courant d'azote s'effectue sur une durée de 300s, puis suit une irradiation de 116s, un rééquilibrage de 184s, une irradiation de 180s et enfin un rééquilibrage et refroidissement sur 110s. Un refroidissement important du réacteur a lieu lors de l'équilibrage initial : la faible pression partielle en eau du courant d'azote entraîne une désorption de l'eau de la zéolithe et une consommation de l'énergie du système. Du fait de l'absence d'apport d'énergie extérieure, la température décroît de 21 à 13 °C au point de mesure.

Les irradiations micro-ondes qui suivent, entraînent une élévation de la température du réacteur et une désorption d'eau en conséquence. La concentration du courant gazeux atteint un palier à 20000 ppm_v signe de la présence de points de condensation au sein de système, même si ceux-ci ne sont pas visibles. Au cours de la seconde irradiation, la condensation d'eau semble absente et s'explique par la température du gaz qui permet de se maintenir en dessous de la tension de vapeur. Le capteur d'analyse à une valeur limite de 24000 ppm_v en acquisition ce qui explique le palier sur les données mesurées.

A la fin de cette désorption, la zéolithe NaX a vu sa masse d'eau adsorbée passer de 3,478 g à 2,848 g, soit une perte de 0,630 g.

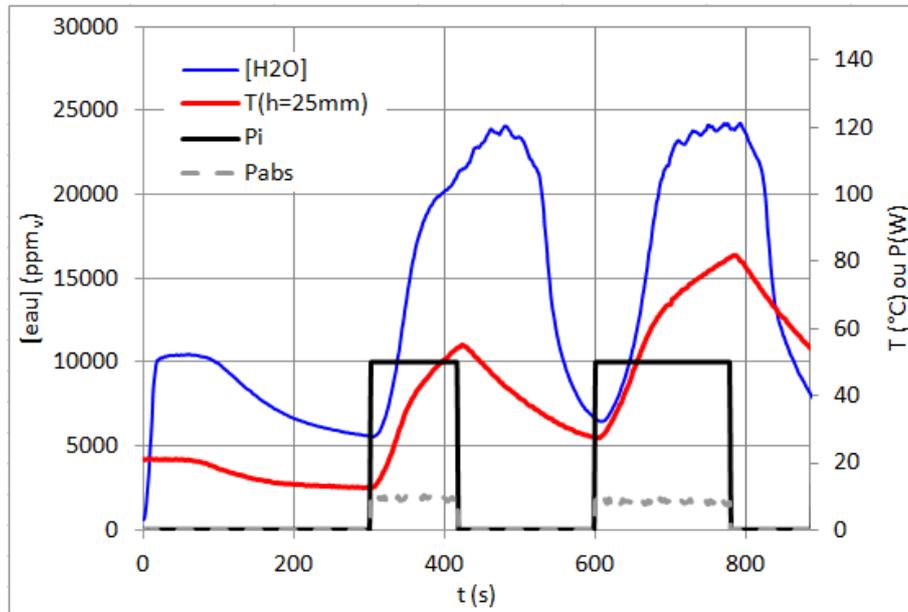


Figure IV-28 Evolution expérimentales de la température du lit ($h=25$ mm), de la pression partielle en eau en sortie du réacteur, des puissances incidentes et absorbées.

3.4.1.3. DONNEES UTILISEES POUR LA MODELISATION

Les constantes et expressions utilisées en addition ou modifications du modèle précédent sont disponibles en annexe 4-6.

3.4.1.4. RESULTATS DES MODELISATIONS

Les données issues de la modélisation sont comparées aux valeurs expérimentales : la concentration du courant gazeux en sortie de réacteur (figure IV-29), la masse adsorbée en eau (figure IV-30), la température (figure IV-31) et les puissances absorbées (figure IV-32).

EVOLUTIONS LOCALES ET VALIDATIONS

Durant la première étape de la désorption, qui est un pré-équilibre du réacteur avec le courant d'azote déshydraté, la masse désorbée prédite par le modèle suit quasi-parfaitement la courbe expérimentale (figure IV-30). Seule la dynamique de désorption est différente. La température diminue, conséquence de la désorption et de l'enthalpie correspondante (considérée variable avec le niveau de chargement [9]), est parfaitement conforme à l'expérience. Les données d'équilibre d'adsorption de l'eau employées sont supposées valables entre 20 et 70°C (annexe 4-7). Ces données d'équilibre d'adsorption ont été intégrées au modèle par une loi de type Freundlich (une formulation de Dubinin aurait permis une meilleure précision mais elle n'est pas utilisable dans COMSOL pour des raisons numériques). L'intervalle de confiance des données d'équilibre peut expliquer l'erreur de concentration observée à 13°C.

L'irradiation micro-onde qui suit montre une évolution des concentrations et températures modélisées conforme à l'expérimentale en début de désorption. Puis vers $t=380$ s, une rupture de pente est observée dans l'évolution de la concentration en eau : celle-ci indique vraisemblablement un début de condensation en inter-grain ou sur les parois du réacteur, sur la sonde de température, voire sur le chemin

séparant la sortie du réacteur au capteur. Cette condensation a une répercussion également sur la température mesurée : une partie de l'eau passe d'un état gaz à liquide, la capacité calorifique du système se trouve augmentée et il y a consommation d'énergie au cours de ce changement d'état (ΔH_{cond}) ; l'augmentation de la température ralentit alors jusqu'à la fin de l'irradiation. Cette condensation observée expérimentalement n'est pas prise en compte dans le modèle et mène à une valeur de concentration supérieure. Les molécules d'eau désorbent de façon plus lente expérimentalement, et conduisent à des concentrations expérimentales supérieures après la fin de l'irradiation afin d'éliminer les condensats accumulés.

La puissance absorbée varie au cours de l'irradiation passant de 9 à 11 W selon la modélisation, et suit logiquement l'évolution des pertes diélectriques croissante avec la température comme suggéré (figure II-25). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à l'aide des capteurs. L'absence de coupleurs directionnels limite la qualité des mesures et ne permet cependant pas d'observer de telles variations à cette échelle de puissance.

La seconde irradiation qui débute à $t=600s$ met en évidence un phénomène de condensation négligeable : les pentes d'évolution de la concentration en eau sont conformes entre le modèle et l'expérience. La limite de quantification du capteur fixée à 24000 ppm_v explique le palier observé sur une courte période. Cette différence dans la dynamique ne modifie que peu les variations de masses adsorbées observées.

Entre les deux irradiations, les puissances absorbées initiales de la seconde irradiation sont inférieures, aussi bien dans le modèle que expérimentalement : la perte d'eau précédente, entraîne une diminution des pertes diélectriques du système pour une même température. L'évolution des températures au cours de l'irradiation est similaire à la première irradiation, (la pente diminue suite à un léger phénomène de condensation), et la température finale diffère de l'expérimentale. Cette augmentation de la température du système entraîne un accroissement des pertes diélectriques et une augmentation logique de la puissance absorbée (non observée à l'aide des capteurs de trop faible précision).

DISTRIBUTION DU CHAMP ELECTRIQUE

La distribution du champ électrique évolue selon la distribution des permittivités du dit milieu. Dans le cas d'une désorption, leurs variations sont dues aux variations de température et d'espèces adsorbées. A l'instant initial $t=0s$ le milieu est considéré comme homogène en température et masses adsorbées. L'introduction de l'azote entraîne une légère désorption et modifie linéairement les masses adsorbées et les températures dans la direction du courant gazeux. Le milieu devient alors hétérogène en permittivité. Cette hétérogénéité n'est cependant pas assez importante pour modifier de façon conséquente la distribution du champ électrique sur la hauteur du lit (coupe figure IV-33 idem représentation figure IV-18). A des niveaux de températures plus importantes, en fin de seconde irradiation $t=780s$, l'hétérogénéité de permittivité n'entraîne pas de variations significatives de la distribution axiale et radiale (figure IV-34), et en comparaison même de $t=300s$. Ces nouvelles observations confirment les hypothèses énoncées en figure IV-24 montrant qu'aucune variation de distribution du champ significative n'intervient au cours d'une désorption d'eau sur NaX.

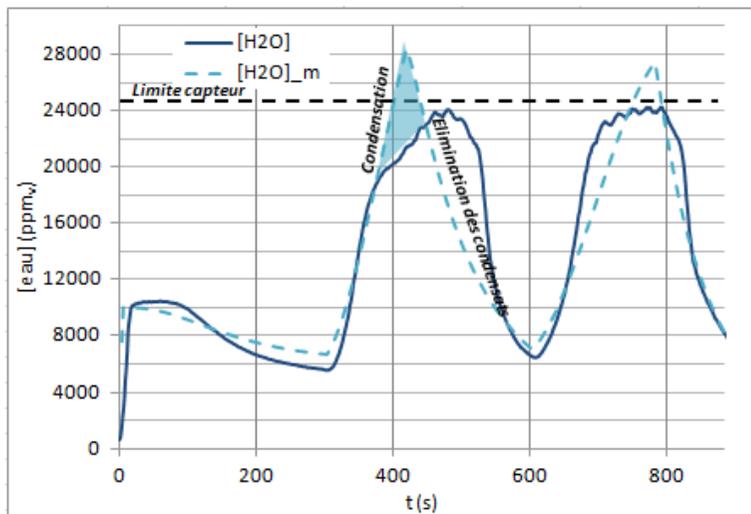


Figure IV-29 Comparaison des concentrations en eau dans le gaz en sortie du réacteur : expérience et modèle_m

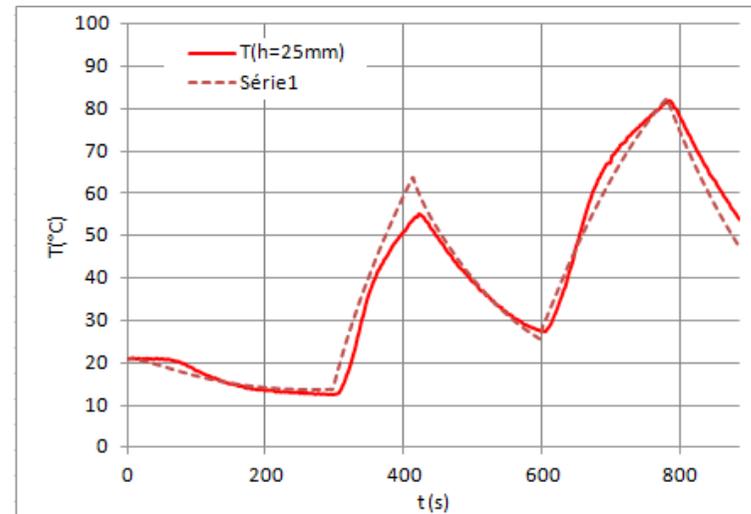


Figure IV-31 Comparaison des températures au centre du réacteur (h=25 mm) : expérience et modèle_m

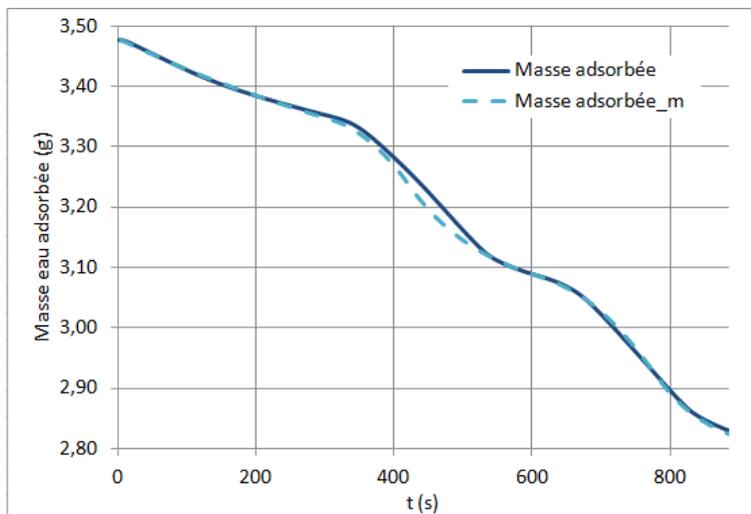


Figure IV-30 Masse en eau adsorbée sur NaX au cours de la désorption : expérience et modèle_m

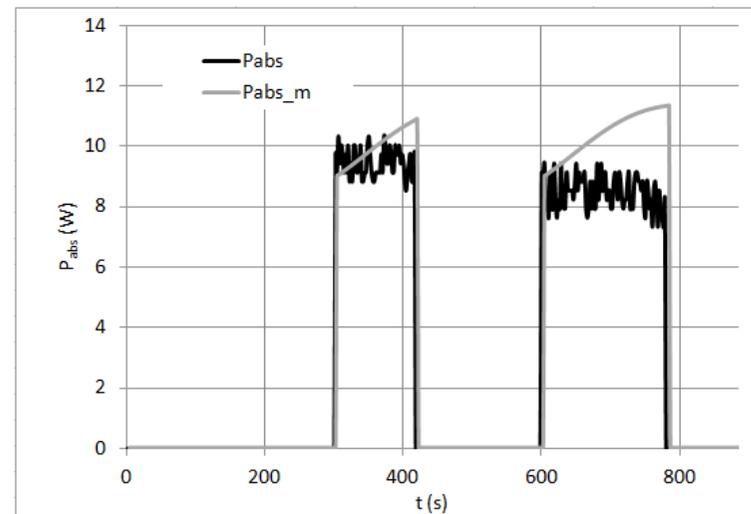


Figure IV-32 Comparaison des puissances absorbées au cours de la désorption : expérience et modèle_m

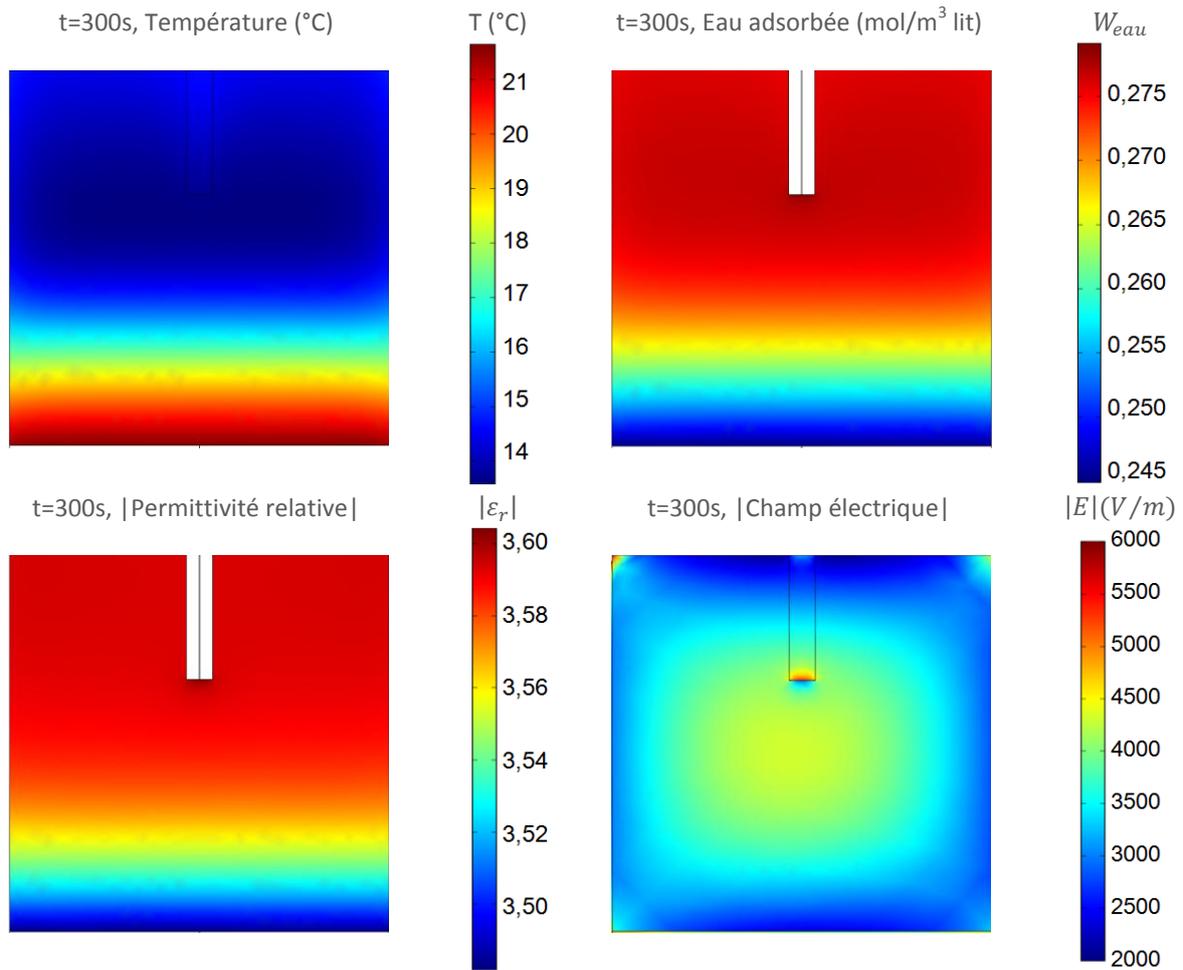


Figure IV-33 Coupes du réacteur selon le plan (xoz), à $t=300s$, températures, eau adsorbée, permittivités et champ électrique

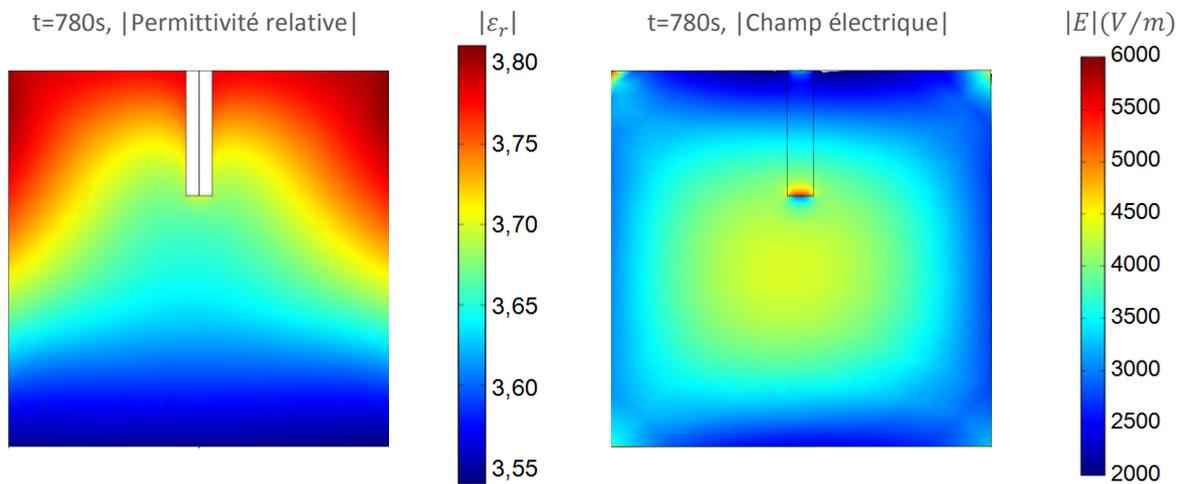


Figure IV-34 Coupes du réacteur selon le plan (xoz), à $t=780s$, permittivités et champ électrique

DISTRIBUTION DES TEMPERATURES

Les températures suivent une distribution équivalente à celle obtenue lors d'un chauffage sans désorption. L'énergie convertie sous forme de chaleur au centre du réacteur est distribuée au reste du système par convection et conduction. La convection est le phénomène majoritaire et entraîne la formation d'un maximum de température en sommet du réacteur (figure IV-35).

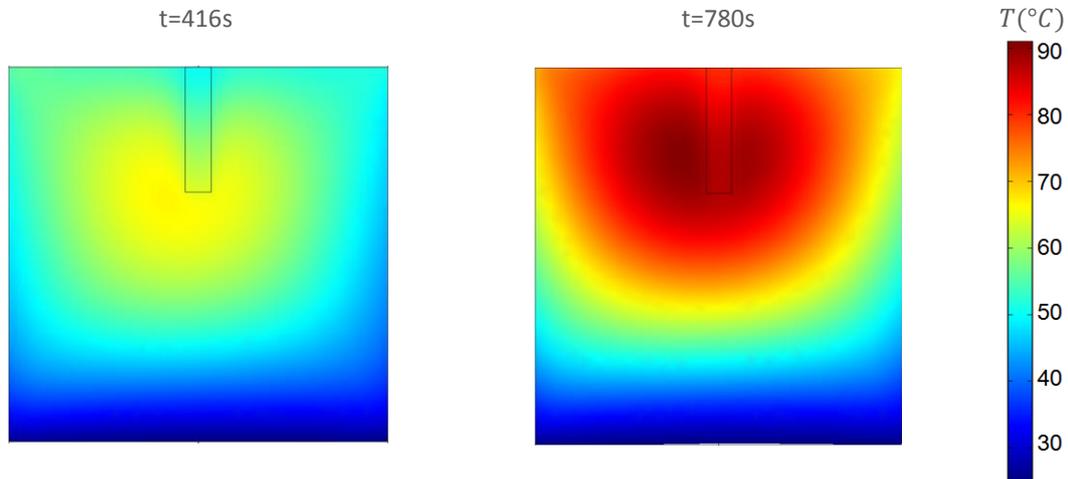


Figure IV-35 Coupes du réacteur selon le plan (xoz), à t=416 et 780s, températures

DISTRIBUTION DES MASSES ADSORBÉES

L'évolution des masses adsorbées en eau dans le réacteur doit logiquement suivre les profils de concentration en eau et de température. Au cours de la première irradiation, la température évolue vers un maximum de 65°C au centre du réacteur et entraîne une désorption importante en ce lieu. Le gaz en entrée est déshydraté et se sature en eau au fur et à mesure de son avancement dans le lit. Cette saturation progressive du courant gazeux entraîne une ré-adsorption d'eau dans les niveaux supérieurs à des niveaux d'accumulation supérieurs à la saturation initiale de la zéolithe (figure IV-36, t=416s). Au cours de la seconde irradiation, l'accumulation d'eau vers les niveaux supérieurs y maximise les pertes diélectriques et la puissance convertie en chaleur. Le maximum de température est déplacé vers la partie supérieure du réacteur et permet d'atteindre un même niveau de désorption entre le centre et la partie supérieure du réacteur à t=780s. Un déplacement artificiel du maximum du champ électrique vers les zones de pertes diélectriques faibles via notamment le déplacement mécanique du réacteur peut certainement permettre d'améliorer l'homogénéité d'une désorption sous micro-ondes. Un contrôle de l'orientation du courant gazeux peut également être une méthode envisageable pour contrôler les gradients de température dans le lit.

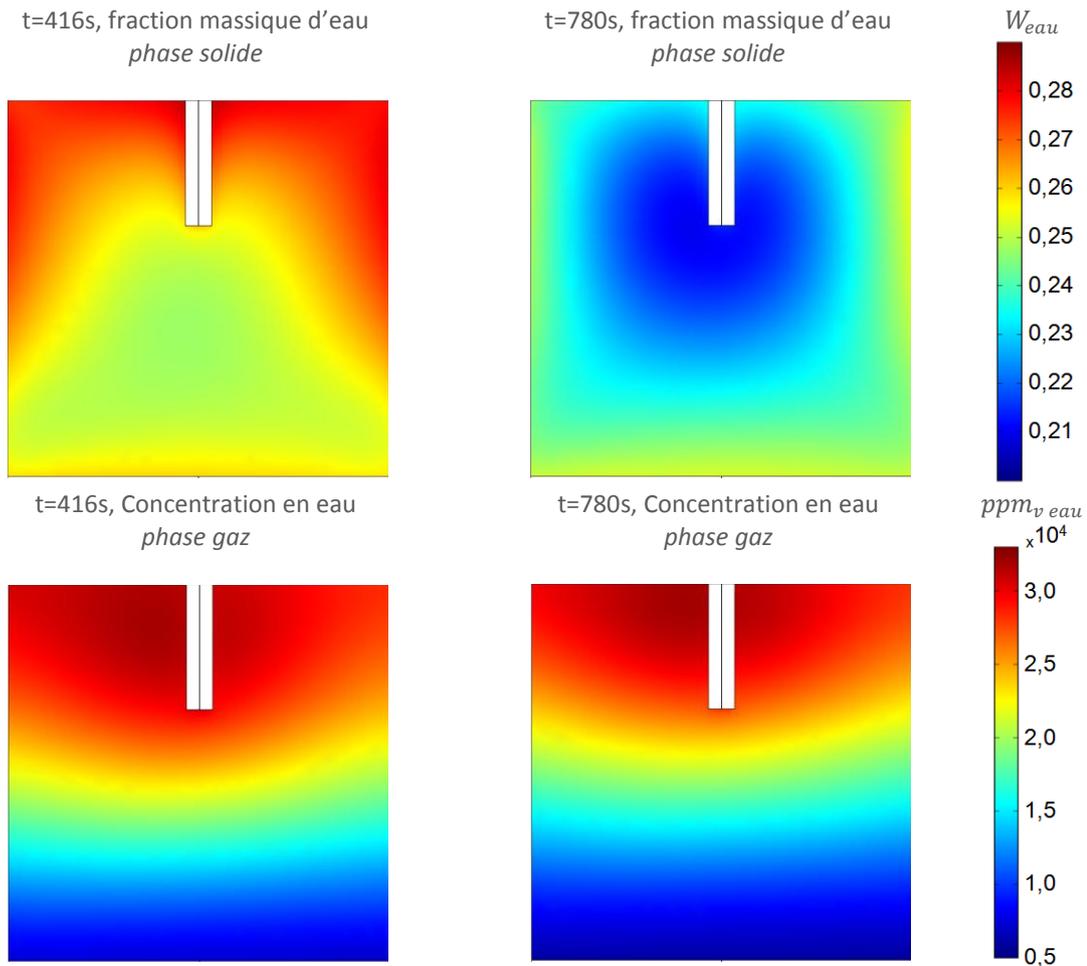


Figure IV-36 Coupes du réacteur selon le plan (xoz), à t=416 et 780s, fraction massique d'eau adsorbée et concentration en phase gaz

INTERET DU CHAUFFAGE MICRO-ONDES EN DESORPTION

L'irradiation micro-ondes est ici employée dans un procédé de désorption d'une zéolithe de NaX. Le caractère volumique de ce mode de chauffage est de toujours la raison invoquée pour mettre en évidence son efficacité [18–21] comparativement aux autres modes de chauffage en régénération. La régénération thermique d'adsorbant peut s'effectuer de différentes façons : l'énergie peut être distribuée avec l'aide d'un gaz de régénération chauffé (TSA) ; un chauffage aux parois du réacteur peut également être employé (désorption électrothermique). Aussi, une comparaison est effectuée dans la suite de ce texte avec ces modes de chauffage.

Si on s'intéresse au cas de la première période d'irradiation de t=300 à 416s, la puissance apportée au milieu en terme de chaleur est disponible figure IV-32. A puissance apportée égale qu'en est il des autres modes de chauffage ? (on aurait pu s'intéresser à la comparaison d'une désorption complète, mais nos données d'équilibres d'adsorption ne le permettent pas). Aussi dans le cas du chauffage équivalent à la paroi, la même puissance consommée (P_{abs}) est distribuée sur la surface des parois [IV-50]. Dans le cas d'un apport par le courant gazeux, cette même puissance est rapportée sur le flux de chaleur entrant avec le gaz [IV-51].

$$-n \times (-\lambda_{verre} \nabla T) = \dot{h}_{nat} \times (T_{ext} - T) + \epsilon_{verre} \sigma_B (T_{ext}^4 - T^4) + \frac{P_{abs}}{\pi D_i L} \quad [IV-50]$$

$$-n \times (-\lambda_e \nabla T) = v_0 \times \rho_{gaz} C p_{gaz} \times (T_{ext} - T) + \frac{P_{abs}}{\pi D_i^2 / 4} \quad [IV-51]$$

Les résultats de cet apport énergétique sur la désorption sont représentés figure IV-38. La température indiquée est mesurée au même niveau que dans le cas du chauffage micro-ondes à h=24 mm. Dans le cas des autres modes de chauffage, la température atteinte en ce point est toujours inférieure :

- Un chauffage par le courant gazeux, du bas vers le haut du réacteur, crée un front de température dans cette même direction : il existe donc un temps de retard avant que le front atteigne le point de mesure (figure IV-37).
- Dans un chauffage aux parois, la chaleur est évacuée rapidement le long des parois internes (la conductivité thermique du milieu, trop faible, ne permet pas une profondeur de pénétration de la chaleur sur la taille du réacteur (figure IV-37)). L'homogénéité thermique du milieu est très faible en lit fixe.

Les profils de température illustrés figure IV-37 en fin de désorption permettent de mieux appréhender ces modes de chauffage. Une autre remarque importante concerne les niveaux de température atteints. Excepté le chauffage aux parois qui n'est résolument pas un mode efficace, le chauffage via le gaz, permet, pour une même puissance appliquée d'atteindre un niveau de température plus élevé. C'est la conséquence d'une hétérogénéité thermique instantanée de chauffage plus importante que dans le cas du chauffage micro-ondes.

Malgré des niveaux de température plus élevés en chauffage conventionnel, l'efficacité de la désorption est supérieure en chauffage micro-ondes, en témoignent les masses en eau adsorbées (figure IV-38 (c)). La désorption sera cependant hétérogène en chauffage micro-ondes, si le lit est grand par rapport à la taille du maximum de champ. Un contrôle des gradients thermiques à l'aide de l'orientation du courant gazeux pourra pallier à cette limitation, ou par une augmentation artificielle de la diffusivité thermique du milieu. L'introduction d'un élément inerte à l'adsorption et quasiment transparent aux micro-ondes comme un « garnissage » de verre dans le lit d'adsorbant entraîne une augmentation de la conductivité du milieu avec une capacité thermique quasi invariante.

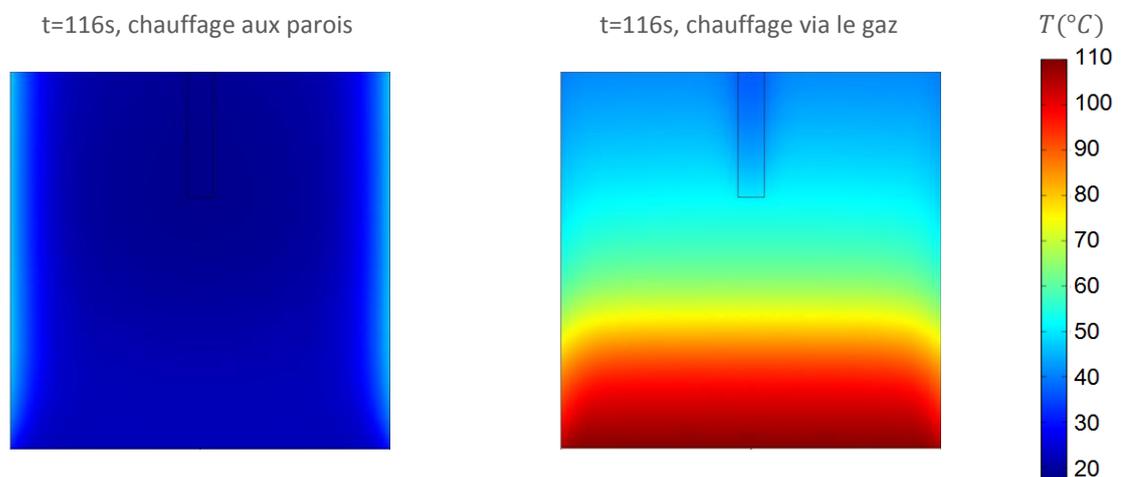


Figure IV-37 Comparaison de différents modes de chauffage en désorption, profils de température à t=116s

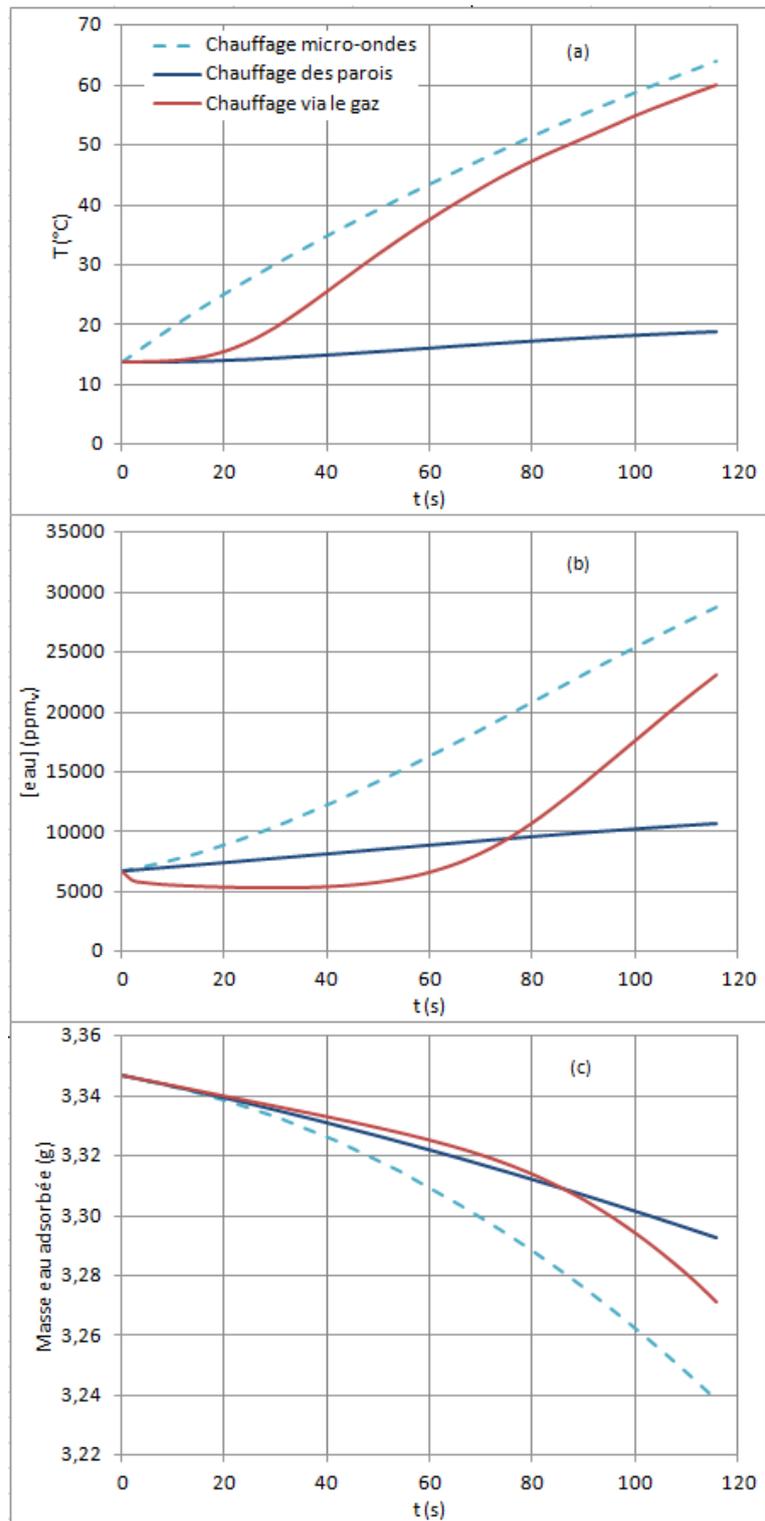


Figure IV-38 Comparaison de différents modes de chauffage en désorption : (a) température du lit $h=25\text{mm}$ (b) concentration en eau du courant gazeux de sortie (c) masse d'eau adsorbée

4. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de développer un modèle de chauffage micro-ondes de lits d'adsorbants. Le couplage des phénomènes de transfert de matière, de chaleur et de la conversion de l'énergie électromagnétique est le point culminant de cette modélisation. Ce modèle permet une prédiction précise des dynamiques de désorption d'eau sous micro-ondes. L'utilisation d'un modèle considérant une homogénéité des phases solides et gaz, en températures et permittivités, est suffisant dans l'objectif de prédire des phénomènes, à l'échelle macroscopique, soit à l'échelle d'un lit adsorbant.

Ce modèle pourra être utilisé dans la prédiction de régénération d'adsorbants sous micro-ondes, moyennant la connaissance des propriétés diélectriques et des données d'équilibre d'adsorption du système choisi. La prise en compte des phénomènes possibles de condensation de l'espèce adsorbat pourrait s'avérer utile dans la reproduction de systèmes expérimentaux imparfaits ou lorsque celle-ci est souhaitée. Une condensation au sein du lit aura pour effet notamment de modifier les pertes diélectriques du système, qui se doivent d'être prises en compte dans la loi de mélange qui permet leur calcul.

Une étude de la sensibilité des différents paramètres du modèle : permittivités des adsorbats- adsorbants, débits gazeux et leur orientation, géométrie de la cavité, positionnement de maximum de champ électrique est nécessaire. Celle-ci devrait permettre la mise en évidence des paramètres majoritaires qui influencent la désorption sous micro-ondes et ainsi l'optimiser.

L'intérêt du chauffage micro-ondes est une nouvelle fois démontré pour les procédés de régénération d'adsorbants, comparativement aux autres technologies. La modélisation multiphysique doit désormais être mise en œuvre dans un but également de minimiser l'écart entre l'énergie électromagnétique émise et réellement consommée. Le dimensionnement d'applicateurs adaptés se doit d'être l'un des objectifs, si l'émergence industrielle de cette technologie est souhaitée, technologie de niche en concurrence avec des méthodes conventionnelles plus simples de mise en œuvre et actuellement moins coûteuses.

NOTES ET RÉFÉRENCES

- [1] Y. Wu, X. Zhao, F. Li, et Z. Fan, « Evaluation of Mixing Rules for Dielectric Constants of Composite Dielectrics by MC-FEM Calculation on 3D Cubic Lattice », *Journal of Electroceramics*, vol. 11, n^o. 3, p. 227-239, 2003.
- [2] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley-Interscience, 1984.
- [3] N. Wakao et T. Funazkri, « Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds : Correlation of sherwood numbers », *Chemical Engineering Science*, vol. 33, n^o. 10, p. 1375-1384, 1978.
- [4] R. B. Bird, « Transport phenomena », *Applied Mechanics Reviews*, vol. 55, n^o. 1, p. R1-R4, 2002.
- [5] R. H. Perry et D. W. Green, *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, 2008.
- [6] A. Griesinger, K. Spindler, et E. Hahne, « Measurements and theoretical modelling of the effective thermal conductivity of zeolites », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 42, n^o. 23, p. 4363-4374, 1999.
- [7] O. Bey et G. Eigenberger, « Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 40, n^o. 2, p. 152-164, 2001.
- [8] S. U. Rege, R. T. Yang, et M. A. Buzanowski, « Sorbents for air prepurification in air separation », *Chemical Engineering Science*, vol. 55, n^o. 21, p. 4827-4838, 2000.
- [9] M. Dubinin et O. Kadlec, « Adsorption equilibria of water on NaX zeolite », *Coll Czech Chem Comm*, 1966.
- [10] J.-H. Kim et al., « Adsorption Equilibria of Water Vapor on Alumina, Zeolite 13X, and a Zeolite X/Activated Carbon Composite », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 48, p. 137-141, 2003.
- [11] P. Zehner et E. U. Schlünder, « Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen », *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 42, n^o. 14, p. 933-941, 1970.
- [12] C. Hsu, P. Cheng, et K. W. Wong, « Modified Zehner-Schlunder models for stagnant thermal conductivity of porous media », *International journal of heat and mass transfer*, vol. 37, n^o. 17, p. 2751-2759, 1994.
- [13] I. H. Tavman, « Effective thermal conductivity of granular porous materials », *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 23, n^o. 2, p. 169-176, 1996.
- [14] M. P. Beck, Y. Yuan, P. Warriar, et A. S. Teja, « The effect of particle size on the thermal conductivity of alumina nanofluids », *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, n^o. 5, p. 1129-1136, 2008.
- [15] J. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*. London: Oxford University Press, 1892.
- [16] E. Glueckauf, « Theory of chromatography. Part 10. Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 51, p. 1540, 1955.
- [17] C. Cabbar, G. [Gazi U. Dogu, T. [Middle E. T. U. Dogu, et B. J. [Univ. of C. McCoy, *Single-pellet dynamics for the soil organic matter effect on dichloromethane sorption*. 1996.
- [18] I. Polaert, L. Estel, R. Huyghe, et M. Thomas, « Adsorbents regeneration under microwave irradiation for dehydration and volatile organic compounds gas treatment », *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, n^o. 3, p. 941-948, 2010.
- [19] I. Polaert, A. Ledoux, L. Estel, R. Huyghe, et M. Thomas, « Microwave Assisted Regeneration of Zeolite », *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, 2007.
- [20] R. Cherbanski et E. Molga, « Intensification of desorption processes by use of microwaves--An overview of possible applications and industrial perspectives », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 48, n^o. 1, p. 48-58, 2009.
- [21] G. Roussy, A. Zoulalian, M. Charreyre, et J. M. Thiebaut, « How microwaves dehydrate zeolites », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, n^o. 23, p. 5702-5708, 1984.

NOMENCLATURE

Lettres latines

c	Célérité de la lumière	299792458 m/s
C_p	Capacité calorifique	J / (mol * K)
D	Coefficient de diffusion	m ² / s
D_c	Coefficient de diffusion microporeuse	m ² / s
D_z	Coefficient de dispersion axiale	m ² / s
E	Champ électrique	V / m
f	Fréquence de l'onde	1 / s
h	Hauteur du lit	mm
H	Champ magnétique	A / m
j	Unité imaginaire	
k_f	Coefficient de diffusion dans le film	m / s
k	Coefficient global de transfert de matière LDF	1 / s
LDFS	Linear Driving Force Solide	
M	Masse molaire	kg / mol
n	Vecteur unité normal	
Nu	Nombre adimensionnel de Nusselt	
\mathcal{P}	Puissance	W
P	Pression	Pa
P_0	Pression de référence, de saturation	Pa
Pr	Nombre adimensionnel de Prandtl	
p	Pression partielle	Pa
Pe	Nombre adimensionnel de Peclet	
Q_{MO}	Puissance micro-ondes volumique convertie en chaleur	W / m ³
q	Masse adsorbée	mol / m ³ _{adsorbant}
r	Position radiale dans réacteur	mm
$R_{cristal}, R_c$	Rayon de cristal de zéolithe	μm
R_p	Rayon de particule	mm
Re	Nombre adimensionnel de Reynolds, p particulaire	
Sh	Nombre adimensionnel de Sherwood	
Sc	Nombre adimensionnel de Schmidt	
T	Température	°C ou K
TE	Mode transverse électrique	
t	Temps	s
$\tan\delta$	Angle de perte diélectrique	
V	Volume	m ³
v	Vitesse d'un fluide	m / s
W	Fraction massique adsorbée / masse sèche	
Z_{0TE}	Impédance caractéristique du mode TE	

Lettres grecques et symboles

ΔH	Enthalpie d'adsorption	J / mol
ϵ	Emissivité radiative du milieu	
ϵ	Permittivité	F / m
ϵ_p	Macroporosité de grain	
ϵ_{lit}	Porosité externe de lit	
τ	Tortuosité de grain	
ρ	Masse volumique	kg / m ³
μ	Perméabilité	H / m

μ_d	Viscosité dynamique	Pa. s
ψ	Facteur de forme	
λ_e	Conductivité thermique effective	W / (m * K)
β	Constante de propagation	rad / m
∇	Nabla : $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$	
ω	Pulsation de l'onde	rad / s
σ	Conductivité	S / m
σ_B	Constante de Boltzmann	$1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
π	Nombre adimensionnel Pi	3,14159265
$\langle - \rangle$	Moyenne temporelle	
Π	Vecteur de Poynting	

Indices et exposants généralisés

$-g$	Guidée
$-1, -2$	Domaine 1, domaine 2
-0	En espace libre, référentiel
$-i$	Incident
$-w$	Paroi
$-r$	Relative
$-x, -y, -z$	Composantes relatives aux coordonnées de l'espace
$-'$	Partie réelle
$-''$	Partie imaginaire
$-lm$	Moyenne logarithmique
$-ads$	Adsorbat
$-*$	Complexe conjugué
$-gaz$	Gaz
$-solide$	Solide
$-ext$	Extérieur
$-rad$	Radiative
$-nat$	Naturelle

V. PROCEDE DE SEPARATION D'UN MELANGE GAZEUX

1. CONTEXTE

1.1. GENERALITE

Les procédés d'adsorption en phase gazeuse sont des procédés de séparation généralement employés pour éliminer et/ou concentrer les constituants d'un effluent à des fins d'amélioration de la qualité du produit fini. Le produit obtenu est alors de qualité supérieure en sortie du procédé afin de respecter les spécificités qualitatives de vente et/ou réglementaires comme par exemple l'air respiré dans des ateliers de travail et des locaux domestiques.

L'air présent dans des ateliers de production peut faire l'objet de diverses pollutions. Celles-ci sont variables avec la nature de l'industrie. Une famille de polluants organiques est particulièrement présente dans nombreuses industries et au sein même de nos habitations. Cette famille est celle des composés organiques volatils (COV). Une telle pollution peut être issue de véhicules à moteur, du transbordement de carburant, de l'artisanat et des ménages (une combustion incomplète de carburants ou l'évaporation dans l'air de solvants). Les principaux COV sont les alcanes, les alcènes, les aldéhydes et les hydrocarbures aromatiques (notamment le benzène et le toluène).

Le toluène, de la famille des hydrocarbures aromatiques [1], est employé dans de nombreux secteurs d'activités:

- Production, extraction, rectification du toluène...
- Emploi du toluène en synthèse organique, transvasement, manipulations des carburants, travaux en citerne...
- Emploi comme dissolvant de résines, caoutchouc...
- Production de peintures, vernis, colles, produits d'entretien, décapant...
- Fabrication du simili-cuir.

Dans ces secteurs d'activité, il est souvent la cause d'affections gastro-intestinales. Sa limite d'exposition courte recommandée est fixée à 100 ppm_v [2].

De nombreux procédés de purification de l'air sont en concurrence avec la technologie d'adsorption : destruction par oxydation thermique, oxydation catalytique ; de récupération par condensation. Une intensification de ce procédé de séparation peut permettre de le rendre plus concurrentiel, par l'emploi notamment de micro-ondes.

1.2. ETUDE

Précédemment, la coadsorption (chapitre III), de couples d'adsorbats polaires/apolaires dilués dans un courant d'azote a été étudiée : sans chauffage, sous chauffage micro-ondes et sous chauffage convectif à température équivalente. Les résultats de ces études ont démontré que dans le cas des couples CO₂/eau et toluène/eau, une irradiation micro-ondes n'a d'autre influence sur les sélectivités d'adsorption que de provoquer un échauffement du lit. Ce résultat va à l'encontre des données publiées pour le couple méthanol/cyclohexane [3].

Les sélectivités d'adsorption des adsorbants, comme les zéolithes dépendent des conditions de pression, température et composition du système chimique de la phase fluide, mais également des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant. Par ailleurs, dans le cas particulier du couple toluène/eau, de grands écarts de sélectivités d'adsorption entre des zéolithes de désalumination différentes ont été observées :

- Une zéolithe faiblement désaluminée (NaX) mène à l'adsorption préférentielle de l'eau.
- Une zéolithe fortement désaluminée (DAY₃₀) permet l'adsorption préférentielle du toluène.

Outre ces différences marquées en termes de sélectivités, ces zéolithes font preuve de propriétés contrastées vis-à-vis de l'irradiation micro-ondes. En effet, une zéolithe DAY aura de très faibles pertes diélectriques sous irradiation micro-ondes contrairement à une zéolithe NaX (Chapitre II). Une zéolithe NaX se régénérera aisément sous irradiation micro-ondes contrairement à une zéolithe DAY.

Dans le chapitre IV précédent, dans lequel nous nous sommes intéressés à la modélisation du chauffage sous micro-ondes d'un lit fixe d'adsorbant au cours d'une désorption, il a été possible de mieux appréhender ce mode de chauffage. Les micro-ondes ont démontré [4], [5] leurs avantages pour la régénération d'adsorbants grâce à un chauffage volumique qui permet de transférer rapidement une densité d'énergie importante au lit comparativement aux technologies nécessitant l'emploi d'un fluide caloporteur intermédiaire. Les micro-ondes provoquent un chauffage hétérogène en lit fixe et mènent à la formation de gradients thermiques importants dans la direction du courant gazeux. Le contrôle de ces gradients peut présenter un intérêt dans les procédés d'adsorption utilisant plusieurs lits d'adsorbants.

Aussi, l'idée d'un procédé énergétiquement couplé (conversion micro-ondes/transfert thermique), utilisant les différences de sélectivités d'adsorption entre différentes zéolithes et leur capacité, plus ou moins bonne, à convertir l'énergie micro-ondes en chaleur, a été imaginée.

Ce chapitre traite de la désorption de composés apolaires comme le toluène sous micro-ondes. Dans un premier temps, l'intérêt potentiel du chauffage micro-ondes en doubles lits est analysé. De ce travail découlent dans un second temps des essais expérimentaux de purification d'un courant humide chargé en toluène, utilisant une configuration particulière de lits fixes. L'intérêt du procédé en termes d'efficacité et de sélectivités de régénération pour l'eau et le toluène est finalement détaillé.

2. REGENERATION SOUS MICRO-ONDES D'UNE ZEOLITHE SATUREE EN TOLUENE

2.1. LIT SIMPLE DE ZEOLITHE

L'adsorption du toluène, comme démontré dans le chapitre III, peut s'effectuer sur des zéolithes faujasites de faible ou fort ratio Si/Al. Son adsorption reste cependant plus favorable sur des zéolithes désaluminées hydrophobes dont le traitement de désalumination a entraîné la formation d'une mésoporosité importante dans le solide. Après l'adsorption, vient, généralement, dans le cadre d'un procédé industriel, la régénération du solide.

Dans ces travaux, nous nous intéressons au concept de régénération sous micro-ondes. Malheureusement, ce procédé est fortement dépendant des propriétés diélectriques du système adsorbant-adsorbat. La polarité de l'adsorbat ici considéré, le toluène, est proche de zéro. En l'absence de polarité de la phase adsorbat, l'adsorbant doit pouvoir compenser la valeur moyenne du système en pertes diélectriques pour interagir de façon non nulle avec l'onde électromagnétique. Les résultats, exposés dans le chapitre II, ont démontré des interactions faibles entre les micro-ondes et la zéolithe DAY₃₀, et importantes avec la zéolithe NaX. La régénération d'une zéolithe chargée en toluène sous micro-ondes est donc plus aisée avec une NaX, qu'avec une DAY₃₀. Les résultats mettent aussi en évidence le risque d'emballement lors d'une régénération d'une telle zéolithe chargée en toluène (des observations sont également faites dans la littérature [4]). Dans le but d'affirmer ces prédictions de comportement au cours des régénérations de toluène, des adsorptions expérimentales ont été effectuées pour ces deux zéolithes.

Le traitement d'un courant gazeux d'azote concentré en toluène a préalablement été effectué par adsorption sur un lit de zéolithes NaX et DAY₃₀. Cette adsorption mène à une saturation quasi complète des deux zéolithes. Les résultats des adsorptions sont référencés dans le tableau V-1.

Tableau V-1 Capacités d'adsorption de NaX et DAY sous un courant gazeux d'azote contenant ≈15000 ppm, en toluène

Adsorbant		NaX	DAY ₃₀
Masses d'adsorbant	<i>g</i>	13,90	13,03
Concentration de la phase gazeuse en toluène	<i>ppm_v, toluene_{in}</i>	15500	14580
Température du lit	<i>°C</i>	23	21
Capacité d'adsorption à l'équilibre en toluène	$\frac{m_{gtoluène}}{g_{Adsorbant}} eq$	223	285

La régénération de ces zéolithes a été entreprise sous irradiation micro-ondes. Un courant d'azote de débit fixé à 200 g/h traverse le lit de zéolithes, une élution du toluène préalablement adsorbé se produit. Dès l'observation d'une chute de concentration en toluène dans le courant gazeux, l'irradiation micro-ondes débute. Dans le cas de NaX (figure V-1), une puissance micro-ondes incidente de 300 W est employée, pour DAY₃₀ (figure V-3) une augmentation progressive de 50 à 500 W.

Tableau V-2 Données de la régénération de NaX et DAY saturées en toluène

Adsorbant		NaX	DAY
Masse de toluène régénérée	<i>g</i>	Non évaluable	2,72
Efficacité de régénération	<i>%</i>	52	73
T _{max}	<i>°C</i>	>200	75
Durée	<i>min</i>	12	55
Remarques		Auto-inflammation du toluène (cokage de la zéolithe) → pas de seconde adsorption possible	Régénération lente et efficacité fonction de la température atteinte : faible conversion thermique des micro-ondes par DAY

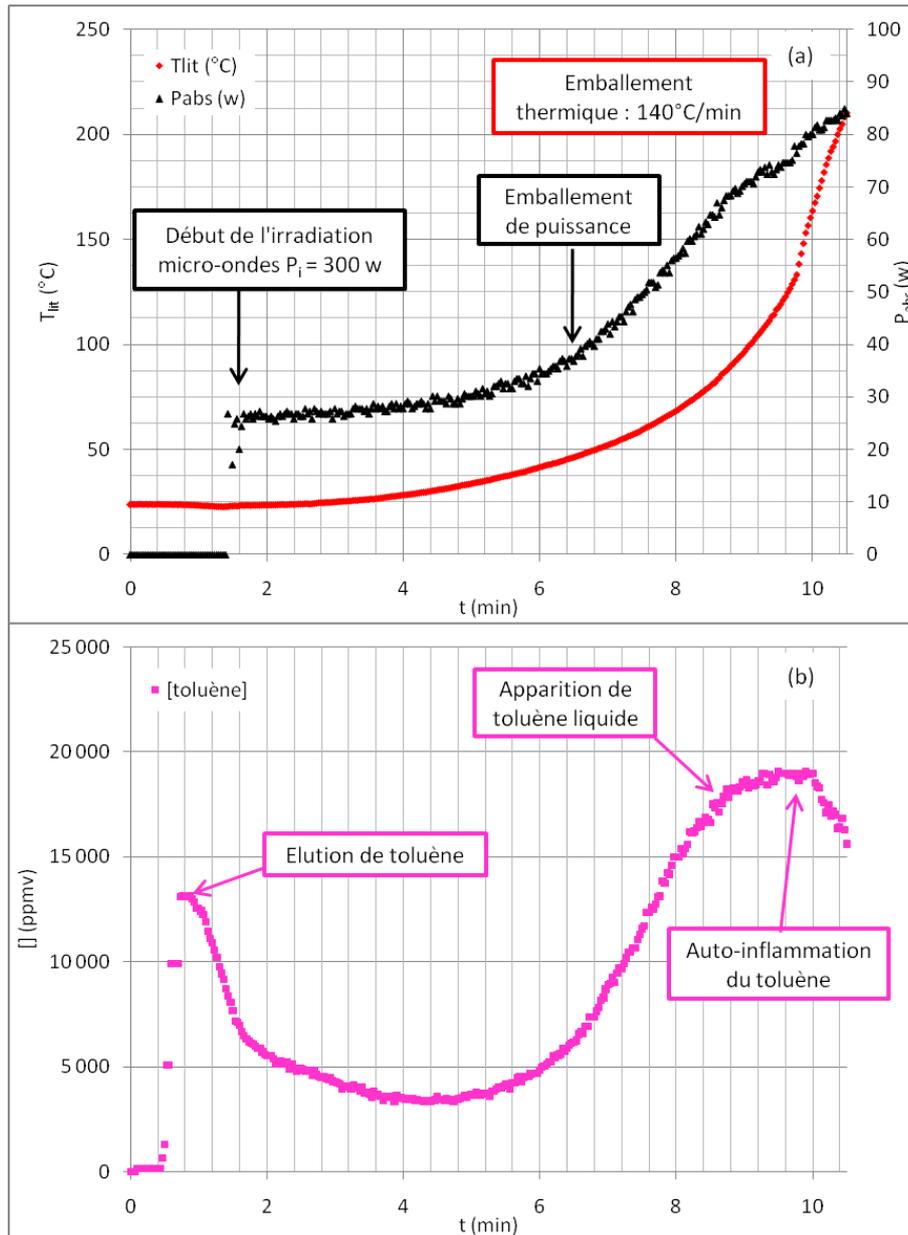


Figure V-1 Désorption sous courant d'azote et irradiation micro-ondes de toluène adsorbé sur NaX

L'irradiation micro-ondes du lit de NaX provoque une élévation de sa température d'abord lente, puis très rapide, allant jusqu'à produire un emballement thermique du système et une pyrolyse du toluène. Celle-ci a lieu dès l'apparition de condensats de toluène aux parois, dès que la tension de vapeur du toluène dans le courant gazeux est atteinte. La température d'auto-inflammation du toluène a une valeur [6] comprise entre 480 et 535 °C. Ces hautes températures qui n'ont pas été mesurées au cours de l'expérimentation par la fibre optique ont bien été présentes, et localisées en certains points du système. En témoignent, les traces de coke retrouvées sur la NaX ainsi que sa fonte qui n'est possible qu'à ces niveaux de température (figure V-2).

Dans le cas de DAY₃₀, la désorption du toluène est progressive, mais nécessite l'emploi de puissances absorbées importantes, jusqu'à 500 W pour un maximum de 15 W absorbés si l'on souhaite atteindre un niveau de régénération convenable de la zéolithe (tableau V-2).

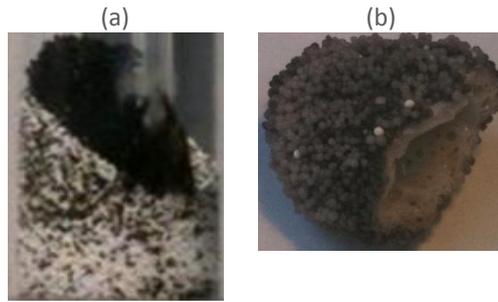


Figure V-2 Lit de NaX (a) et grains de NaX fondus (b) suite à la désorption du toluène adsorbé

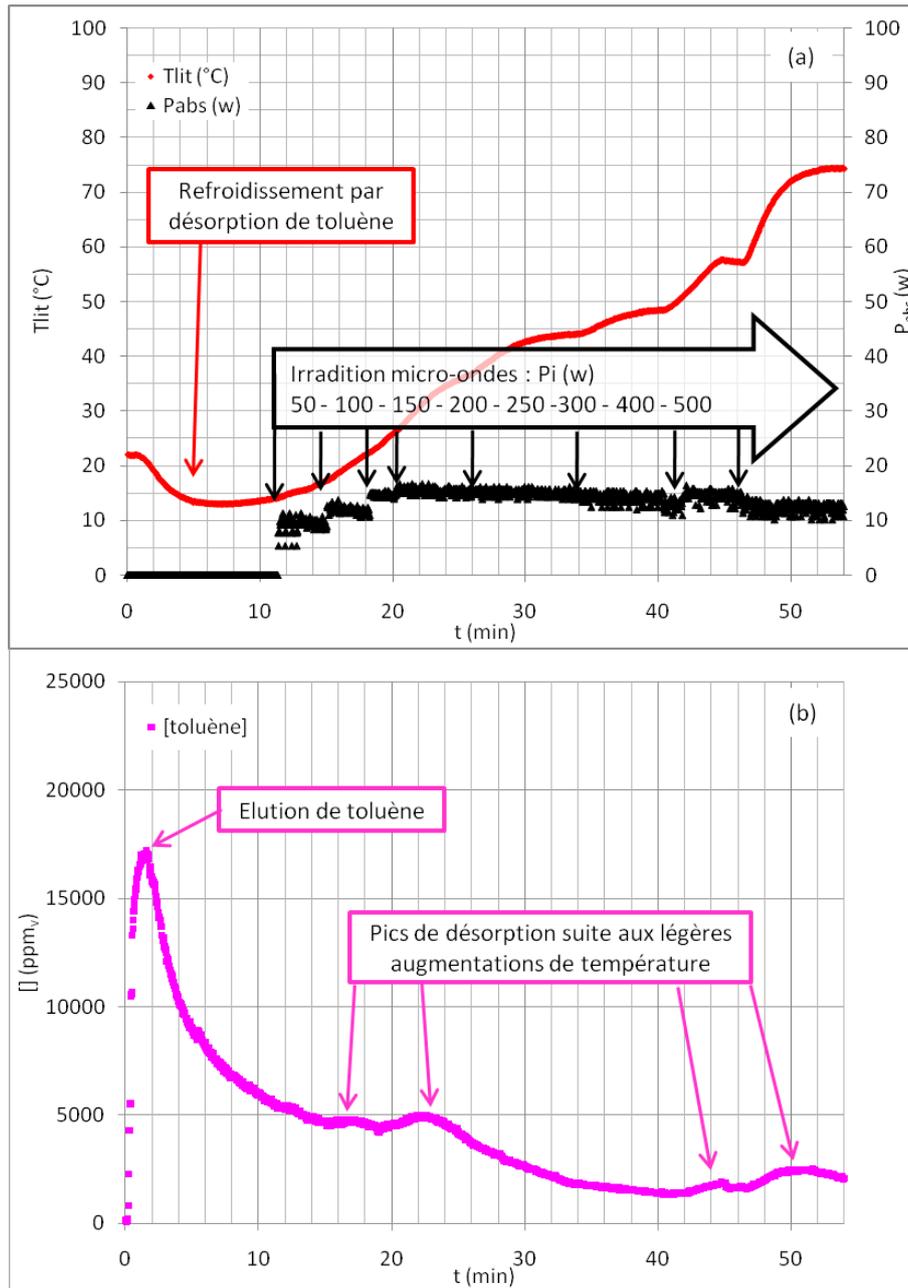


Figure V-3 Désorption sous courant d'azote et irradiation micro-ondes de toluène adsorbé sur DAY

Ces expérimentations montrent assurément que la régénération de zéolithes chargées en composés apolaires, comme le toluène, ne peut être réalisée sous micro-ondes. L'efficacité énergétique pour DAY et la sécurité du procédé concernant NaX jouent en la défaveur de régénération directe de ces zéolithes.

Aussi, si la régénération sous micro-ondes est toujours souhaitable, le procédé se doit d'être imaginé d'une façon différente avec une méthode de chauffage indirecte, en double lit par exemple.

2.2. APPROCHE DU CONCEPT DE DOUBLE LIT

Dans le chapitre IV, qui a traité de la modélisation multiphysique de la désorption sous micro-ondes et plus généralement du chauffage d'adsorbant, des conclusions importantes permettent d'envisager un nouveau concept. Le chauffage en lit fixe sous micro-ondes d'un adsorbant entraîne selon l'orientation du courant gazeux et la conductivité de la zéolithe, des gradients thermiques vers le haut ou le bas du lit d'adsorbant. Ces gradients thermiques peuvent être utiles à l'utilisation indirecte du chauffage micro-ondes pour des matériaux à faible perte diélectrique comme par exemple la zéolithe DAY₃₀. La modélisation du chauffage de deux lits de zéolithes superposés (figure V-4(a)), de NaX et de DAY₃₀, avec irradiation seule du lit de NaX a été entreprise. Après 180 s d'irradiation à 150W incidents (figure V-4(b)), le lit de NaX s'échauffe à un maximum de 220 °C. Un gradient thermique important, orienté vers le lit supérieur et chauffant jusqu'à la mi-hauteur, ce lit de DAY₃₀ à 120°C, est créé. L'énergie générée par l'irradiation de la zéolithe NaX est distribuée par convection et conduction au lit supérieur. Après l'irradiation précédente, le balayage gazeux permet de transmettre le reste de l'énergie sur toute la hauteur du lit de DAY (figure V-4(c)). La température nécessaire à la régénération d'une zéolithe DAY saturée en toluène d'atteindre environ 120 °C. Celle-ci est donc aisément obtenue par une irradiation indirecte de DAY₃₀.

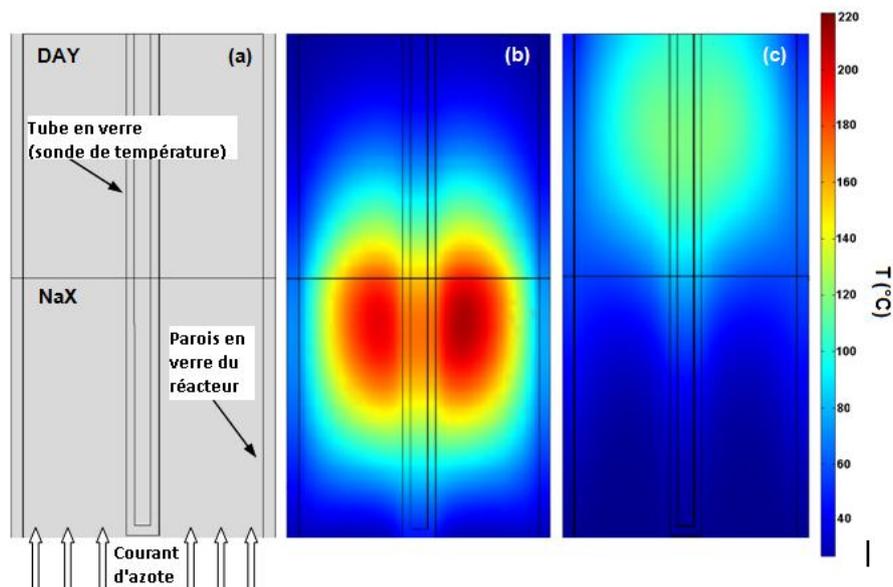


Figure V-4 double lit de zéolithes NaX et DAY₃₀ superposées (a), températures après 180 s d'irradiation à 150 W de puissance incidente (b), températures après 180 s de balayage gazeux seul sans l'irradiation (c).

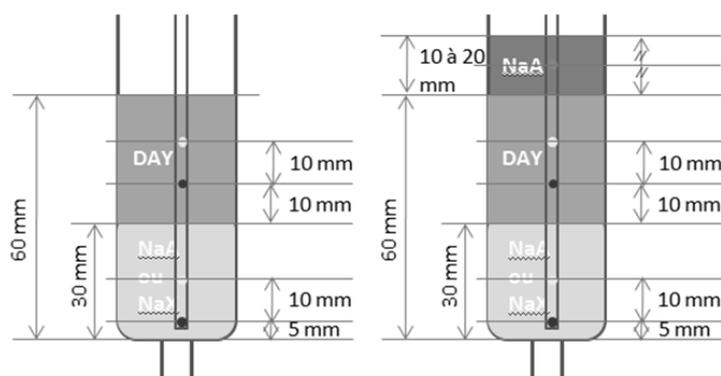
Cette modélisation donne un aperçu des résultats pouvant être obtenues dans un double lit composé de NaX (ou toute autre zéolithe hydrophile) et DAY₃₀ : le premier adsorbe l'humidité du gaz, le second le toluène ;

les régénérations qui suivent peuvent alors s'effectuer indépendamment pour NaX, et conjointement pour DAY par irradiation indirecte.

3. EXPERIMENTATIONS

3.1. CONFIGURATION DES LITS D'ADSORBANTS MULTIPLES

Différentes configurations de lits ont été employées, à savoir des superpositions doubles ou triples de lits de zéolithes. En doubles lits, les lits superposés ont une hauteur de 30 mm chacun. Afin d'optimiser l'étape de régénération, une configuration en triple-lit a été utilisée, un troisième lit de NaA d'une hauteur de 10 à 20 mm est ajouté. Ces configurations sont représentées, figure V-5, ainsi que le placement des fibres optiques de température durant les essais.



Position des fibres-optiques de température lors de :

- Phase d'adsorption et phase 1 de régénération
- Phase 2 de régénération
- Phase 3 de régénération (cas du lit triple)

Figure V-5 Différentes configurations de lits possibles (double et triple) avec le positionnement des fibres optiques

3.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les essais expérimentaux suivent une procédure séquentielle détaillée ci-après.

3.2.1. DESHYDRATATION DES SOLIDES

Identique à celles opérées chapitre III-2.4.1.

3.2.2. ADSORPTION DU BINAIRE TOLUENE/H₂O EN LITS MULTIPLES

Un mélange toluène/ H₂O de composition connue est préparé comme décrit chapitre III par bullage d'azote dans une colonne l'eau thermorégulée, et l'évaporation d'une quantité contrôlée de toluène dans le courant d'azote. L'obtention d'une fluidisation de lit n'est pas souhaitée, aussi un débit d'azote 300 g/h est généralement employé. Du fait de la masse de l'ensemble des lits, un débit gazeux de 400 g/h n'entraîne également pas de fluidisation. Les concentrations du mélange toluène/ H₂O/ N₂ ainsi obtenu, ont été effectuées de 1000 à 7600 ppm_v en toluène et de 3800 à 11300 ppm_v en eau. Les courbes de percées des lits en eau et en toluène obtenues grâce à un capteur détecteur à ionisation de flamme DIF (FID) et un autre d'humidité. Les adsorptions sont réalisées à température ambiante sans chauffage.

3.2.3. MESURE DES QUANTITES ADSORBÉES TOLUENE/H₂O

Dès l'arrêt de la phase d'adsorption, le réacteur est isolé et pesé. La masse totale d'adsorbats adsorbés est obtenue par différence avec la masse initiale du réacteur. L'analyse des courbes de percée permet l'intégration temporelle des débits massiques des différents constituants à l'entrée et à la sortie du réacteur. Ceci aboutit au calcul des masses adsorbées sur les zéolithes pour chacun des adsorbats selon :

$$m_{\text{eau-adsorbée}}(t) = m_{\text{eau-adsorbée}}(t = 0) + Q_v \left(\int_0^t C_{m.\text{eau-entrée}} dt - \int_0^t C_{m.\text{eau-sortie}} dt \right) \quad [V-1]$$

$$m_{\text{toluène-adsorbée}}(t) = Q_v \left(\int_0^t C_{m.\text{toluène-entrée}} dt - \int_0^t C_{m.\text{toluène-sortie}} dt \right) \quad [V-2]$$

3.2.4. REGENERATION SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES

La régénération se déroule en plusieurs étapes. La première étape a pour but de régénérer le lit de NaX (ou NaA), qui a préalablement été saturé au cours de l'adsorption (majoritairement en eau). L'étape 2 concerne la régénération du lit de DAY, qui contient après adsorption majoritairement du toluène. Enfin, s'il y a lieu une troisième étape permet la régénération du lit de NaA.

3.2.4.1. ETAPE 1 DE REGENERATION : REGENERATION DU LIT INFÉRIEUR

Au cours de cette étape un courant d'azote circulant du bas vers le haut, du lit supérieur vers le lit inférieur, parcourt le réacteur. Le débit d'azote alterne entre 100 et 400 g/h selon que le lit inférieur est, ou non, irradié. Le courant d'azote est divisé en 2 à l'entrée du réacteur. Cette division du courant gazeux permet de limiter le débit de gaz traversant le lit de DAY, et l'élution des composés adsorbés. De plus, une augmentation plus rapide de la température du lit sous irradiation est alors accessible par limitation des pertes thermiques par transfert convectif. Les courants gazeux sont réunis dans la partie inférieure du réacteur, à savoir à sa sortie dans le cas présent : la pression partielle en eau dans le courant gazeux sortant est ainsi diminuée, ce qui limitera ainsi la condensation des molécules d'eau et la saturation du capteur.

L'irradiation micro-ondes s'effectue de manière pulsée : 900 W de puissance incidente durant 1 à 2 s puis 30 s de repos. L'irradiation s'effectue sous un débit d'azote de 100 g/h. Dès que la concentration en eau atteint un palier, correspondant à la tension de vapeur, le débit est amené à 400 g/h, le temps de d'évacuer l'eau.

La température est contrôlée en deux points situés dans un doigt de gant et séparés de 35 mm. Une fibre est présente à +5 mm dans le lit inférieur, la seconde à +10 mm dans le lit supérieur. Ces fibres sont représentées par les points rouge figure V-6(a).

3.2.4.2. ETAPE 2 DE REGENERATION : REGENERATION DU LIT SUPÉRIEUR (DAY₃₀)

Au cours de cette étape, un courant gazeux d'azote circulant vers le haut, du lit inférieur vers le lit supérieur, parcourt le réacteur. Le débit est constant à 200 g/h sous irradiation micro-ondes semi-continue de 150 W incidents. Les fibres optiques de mesure de température sont remontées d'une hauteur de 10 mm de façon à être placées au niveau des maximums de température prévisibles (figure V-4(b)). Une désorption importante de toluène doit être observée. Dès l'atteinte d'un niveau de température proche de 250 °C pour la

fibre-optique inférieure située en zone d'irradiation, l'irradiation est stoppée (mais pas le courant gazeux). La température dans le lit supérieur croît par conduction thermique entre les deux lits et par transfert convectif avec le courant gazeux traversant le lit irradié. Après un temps de refroidissement, l'irradiation est réenclenchée. L'irradiation est répétée jusqu'à régénération quasi complète du lit de DAY.

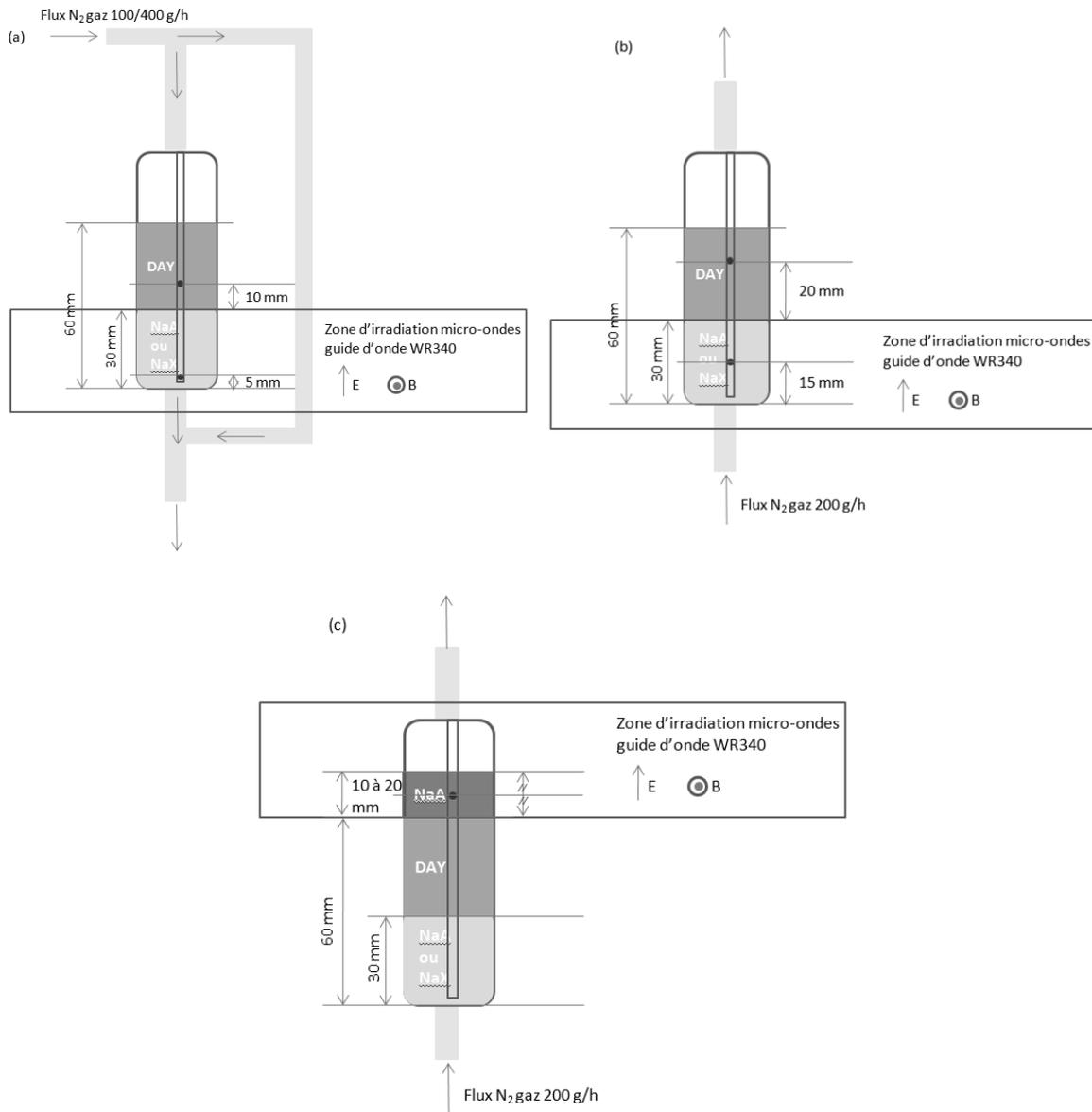


Figure V-6 Etape 1 (a), 2 (b) et 3 (b) de régénération

3.2.4.3. ÉTAPE 3 DE REGENERATION : REGENERATION DU LIT DE GARDE : CAS DU TRIPLE LIT (NAA)

Au cours de cette étape, un courant d'azote vers le haut parcourt le réacteur (du lit inférieur vers le lit supérieur). Le débit d'azote est constant, à 200 g/h sous irradiation continue de 150 W incident (le lit de NaA a été préalablement déplacé en zone d'irradiation). Une fibre optique de mesure de température est placée au centre du lit de NaA. Dès l'atteinte d'un niveau de température proche de 200 °C en zone d'irradiation, l'irradiation directe est stoppée.

3.3. RESULTATS DES ESSAIS

Les adsorptions en lits multiples ont été réalisées sur trois zéolithes de ratio nSi/nAl différents, de faiblement à fortement désaluminées : NaX, NaA et DAY₃₀. Leurs propriétés sont référencées chapitre III. L'ensemble des essais effectués et exploités est référencé dans le tableau V-3.

Tableau V-3 Conditions opératoires des différentes expérimentations

Exp n°	Adsorbants	Masse d'adsorbants (g)	Composition de la phase gazeuse	
			ppm _v toluène in	ppm _v eau in
1	NaX/DAY	21,27	7600	3891
2	NaA/DAY	21,41	7600	3769
3		20,57	4500	5178
4	NaX/DAY	21,17	1000	11300
5		21,17	1000	11300
6		21,17	1000	11300
7	NaX/DAY/NaA	26,87	1500	11675
8		26,87	1500	10700
9		29,63	1500	10700

Les concentrations employées se rapprochent des niveaux réels généralement rencontrés dans des ateliers de travail (fabrications de peintures, vernis, imprimeries) : -atmosphère humide à environ 50% d'humidité (12000 ppm_v), -teneurs en toluène faible mais relativement élevées par rapport aux teneurs maximum d'exposition fixées à 100 ppm_v. Celles-ci ont été fixées à 1200 ppm_v pour des raisons pratiques de mesures mais peuvent être représentatives des teneurs observées par les systèmes d'extraction à la source.

3.3.1. ETAPE D'ADSORPTION

3.3.1.1. PERCÉES ET TEMPÉRATURES

Dans le premier lit (NaX ou NaA), l'eau contenue dans le mélange gazeux est préférentiellement adsorbée (les zéolithes à faible ratio Si/Al, adsorbent préférentiellement les molécules polaires). Le courant gazeux traverse ensuite un second lit constitué de DAY. En sortie du 1^{er} lit, avant saturation sort un courant gazeux débarrassé de son eau, c'est-à-dire un mélange azote + toluène. Le second lit se sature donc progressivement en toluène. L'adsorption est stoppée au cours de la percée du toluène. La percée de l'eau n'a pas encore eu lieu. Un exemple de percée (cas de l'expérimentation n°1) est représenté figure V-7. Le suivi des températures permet également d'évaluer le niveau d'avancement des adsorptions dans chacun des lits. Les maximums de température entre les deux lits sont décalés temporellement et traduisent entre autre la distance séparant les deux fibres mais également, la sélectivité d'adsorption du premier lit d'adsorbant (NaX ou NaA). Dans le cas d'un premier lit constitué de NaA, adsorbant qui a la capacité de n'adsorber que les molécules d'eau par sélectivité stérique, un très court décalage temporel est observé correspondant uniquement au temps de parcours dans la porosité macroscopique (intragrain) et inter grains qui sépare les deux fibres (figure V-8). A l'opposé dans le cas d'un lit de NaX, l'adsorption du toluène et de l'eau s'y effectue, un temps plus long sépare les deux maximums de températures conséquences de l'adsorption de toluène préalable sur NaX. De ce fait également les maximums de température sont inférieurs dans le cas de NaA. La coadsorption de toluène et d'eau sur NaX entraîne une exothermicité plus importante que l'adsorption d'eau seule puisse entraîner sur NaA. Les adsorptions dans les lits de NaX et DAY étant successives, le flux de chaleur généré précédemment sur NaX s'additionne à celui qui se crée sur DAY à l'opposé du cas de NaA/DAY où les adsorptions s'effectuent parallèlement.

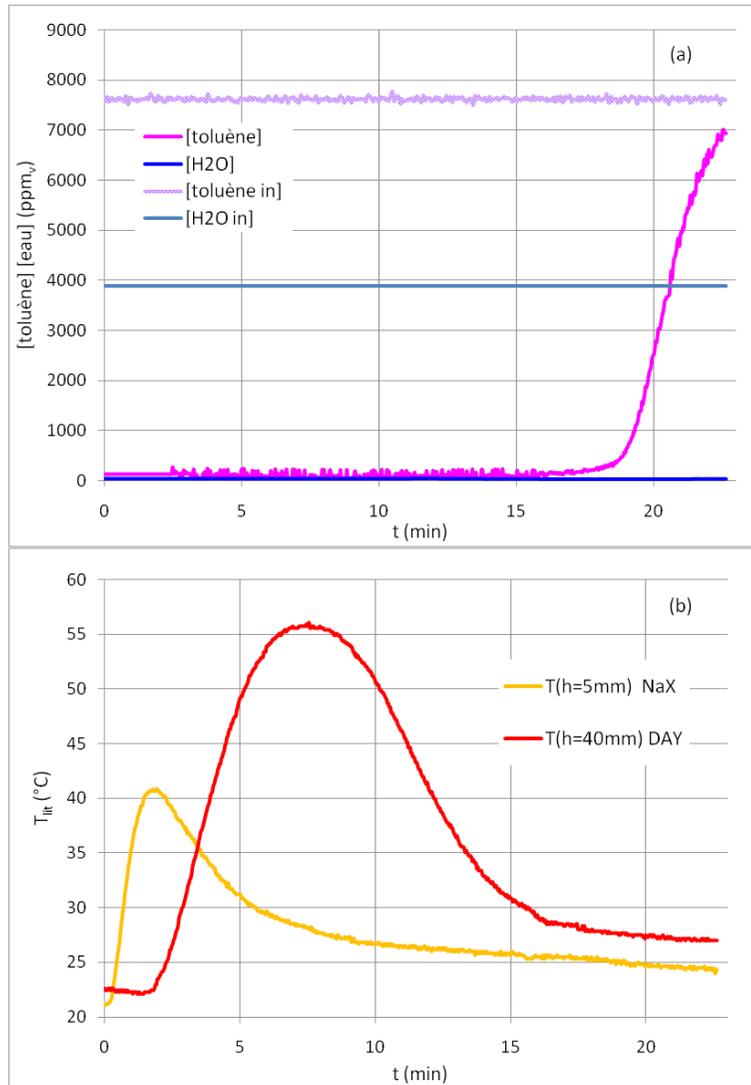


Figure V-7 Co-adsorption toluène/eau sur NaX/DAY exp n°1 : concentrations en entrée et sortie de lit (a) et températures (b)

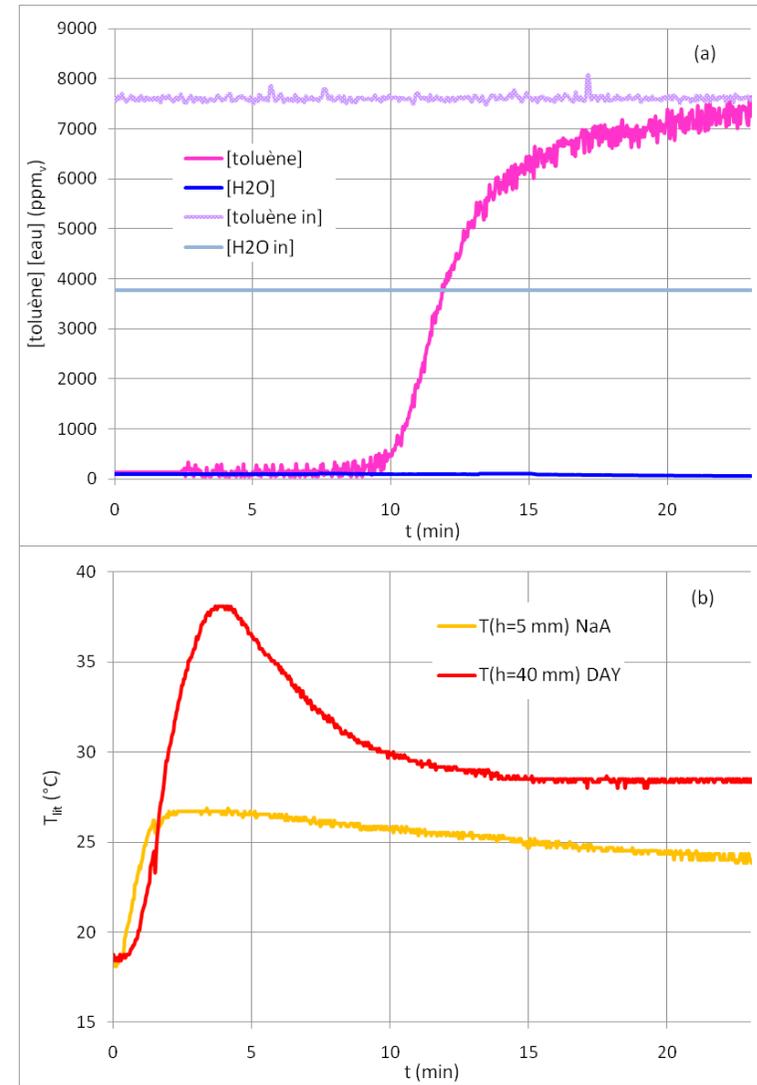


Figure V-8 Co-adsorption toluène/eau sur NaA/DAY exp n°2 : concentrations en entrée et sortie de lit (a) et températures (b)

3.3.1.2. NIVEAUX DE REMPLISSAGE DES LITS

Les adsorptions n'ayant pas été menées jusqu'à leurs niveaux d'équilibre, les masses adsorbées mesurées ne correspondent pas à des capacités d'adsorption. Les données mesurées au cours de cette étape restent néanmoins intéressantes pour évaluer les niveaux de remplissage des différents lits. L'ensemble des données concernant les conditions opératoires et masses mesurées est présenté en annexe 5-1.

On ne peut appliquer cette évaluation dans le cas de l'expérience n°9, la régénération du lit de NaA n'ayant pas été effectuée au cours de l'expérience 8, on ne peut évaluer la répartition de l'eau adsorbée restante entre NaX (1^{er} lit) et NaA (lit de garde). Ces évaluations de remplissage permettent de suivre l'évolution du remplissage du 1^{er} lit d'adsorbant au cours des différentes adsorptions, le tableau V-4 présente ces résultats (la totalité est disponible en annexe 5-1). Ces informations sont particulièrement intéressantes notamment lorsque les lits restent identiques entre chaque adsorption. Les deux premiers lits des expérimentations 4 à 9 sont identiques (ce qui explique en partie les niveaux de remplissage important associé aux concentrations en eau élevées), seule change l'apparition d'un troisième lit de NaA dans les expériences 7 et 8, dont la taille est doublée dans l'expérience 9.

Tableau V-4 Niveaux de remplissage théorique du 1er lit d'adsorbant : adsorption d'eau (cf. annexe 5-1)

N° expérimentation		1	2	6	7	8	9
Concentration du courant gazeux entrant	ppm, H ₂ O	3891	3769	11300	11675	10700	10700
Nature du premier lit		NaX	NaA	NaX			
Masses adsorbées dans le 1 ^{er} lit / g d'adsorbant	$\frac{mgH_2O}{gAdsorbant}$	164	72	325	267	229	194 _{min} 274 _{max}
Capacités d'adsorption maximale [7]	$\frac{q_{eau}^{max}}{q_{eau}}$	280	210	280			
Niveau de remplissage du 1 ^{er} lit	$100 \times (q_{eau}/q_{eau}^{max})$	58	34	116	95	82	Non évaluable

On remarquera, dans le cas des expérimentations 5 et 6, que le remplissage du 1^{er} lit en eau correspond à un niveau supérieur à celui de sa saturation. On peut supposer qu'un temps de percée trop long entraîne un début de remplissage du lit de DAY en eau. L'optimum d'adsorption pour ce procédé est d'adsorption de manière différenciée, au maximum, l'eau dans le 1^{er} lit et le toluène dans le second pour maximiser l'étape de régénération. Cette situation est possible dans le cas d'un premier lit de NaA uniquement si le lit est parfaitement dimensionné. Dans le cas d'un lit de NaX, le dimensionnement doit faire l'objet d'un compromis.

3.3.2. PHASE DE RÉGÉNÉRATION

Comme décrite précédemment dans la procédure expérimentale, la phase de régénération se déroule en un minimum de 2 étapes, et trois, si un lit de garde de NaA est employé.

3.3.2.1. RÉGÉNÉRATION DU 1^{ER} LIT CHARGÉ EN EAU

Dans cette première étape, seul le 1^{er} lit est soumis à irradiation micro-ondes. Le sens du courant gazeux est orienté du haut vers le bas, du lit supérieur vers le lit inférieur (figure V-6(a)). Le courant gazeux entrant est constitué d'azote déshydraté, dont la concentration en eau est mesurée préalablement et aux

alentours de 100 ppm_v. Pour cette étape qui a pour objectif de régénérer l'eau adsorbée sélectivement, sans désorber le toluène, la nature du premier lit est essentielle : utiliser un lit de NaX pour adsorber l'eau implique qu'une quantité de toluène puisse être également adsorbée, au contraire, un lit de NaA permet uniquement une adsorption unique d'eau sans toluène.

Ci-dessous sont représentées (figures V-9 et V-10) les évolutions des concentrations en sortie du réacteur (b) pour les expérimentations 1 et 2 ainsi que les températures (a). Si on s'intéresse à l'évolution des températures du premier lit, NaX ou NaA, on remarque qu'elles suivent l'évolution de l'irradiation micro-ondes pulsée (900 W pendant 1,5 s suivis de 30 s à 0 W). La puissance absorbée mesurée est représentée figure V-9 (c). Le temps de réponse aux pulses des températures est de l'ordre de la seconde. L'évolution de la température au sein du lit superposé (DAY) est plus lente, correspondant au temps de retard induit par un transfert de chaleur par conduction et convection thermique entre les deux lits.

La température dans ce second lit atteint un maximum de 75 °C et se maintient en moyenne aux alentours de 50 °C. Cette faible variation de température dans le lit de DAY est la conséquence de l'orientation du courant gazeux qui limite le transfert de chaleur entre les deux lits par convection. Une longue période d'arrêt de l'irradiation du lit est effectuée dès qu'un palier de concentration sur la composition en eau du courant gazeux est atteint. Ce palier de concentration est signe de l'atteinte de la tension de vapeur de l'eau au niveau du lit d'adsorbant : les données de concentration sont des valeurs mesurées au niveau du capteur en sortie du lit, elles ne correspondent pas à la dynamique de désorption réelle au niveau du lit (un palier de concentration en eau vers 5000 ppm_v mesuré au capteur correspondant à une condensation dans le lit). Le débit gazeux est alors augmenté de 100 à 400 g/h pour faciliter l'évacuation de l'eau condensée.

Le choix de la zéolithe qui compose le premier lit peut s'effectuer à la vue des concentrations en toluène observées en sortie de lit au cours de cette première étape de régénération. En effet, dans les cas du lit de NaX ou NaA ayant subi une étape d'adsorption aux conditions opératoires similaires, on observe au cours de cette étape de régénération une perte importante en toluène. Le lit de NaX n'a été chargé qu'à une hauteur de 58 % en eau, faible chargement qui implique la présence de toluène adsorbé sur cette zéolithe non saturée en eau, et explique ainsi sa perte figure V-9(b). Dans le cas de l'expérimentation n°2, la zéolithe employée était une NaA. Même, si celle-ci n'est pas saturée en eau au cours de l'étape d'adsorption, la taille des cages de cette zéolithe ne permet pas l'entrée des molécules de toluène. Or, on observe une déperdition importante également de toluène (figure V-10 (b)), et ce même à l'arrêt des pulses contrairement à NaX (figure V-9(b)). Ces pertes en toluène ne peuvent donc provenir que de l'élévation en température du lit de DAY qui même faible entraîne une désorption de toluène. Dans le cas de l'utilisation de NaX comme premier lit, la perte en toluène du lit de DAY est limitée par une ré-adsorption de celui-ci sur la zéolithe NaX, qui malgré une capacité d'adsorption plus faible comparée à DAY, peut adsorber du toluène à une température plus élevée. L'utilisation de NaA est donc à proscrire pour ce système. Le premier d'adsorbant doit nécessairement pouvoir adsorber la molécule de toluène même en faible quantité.

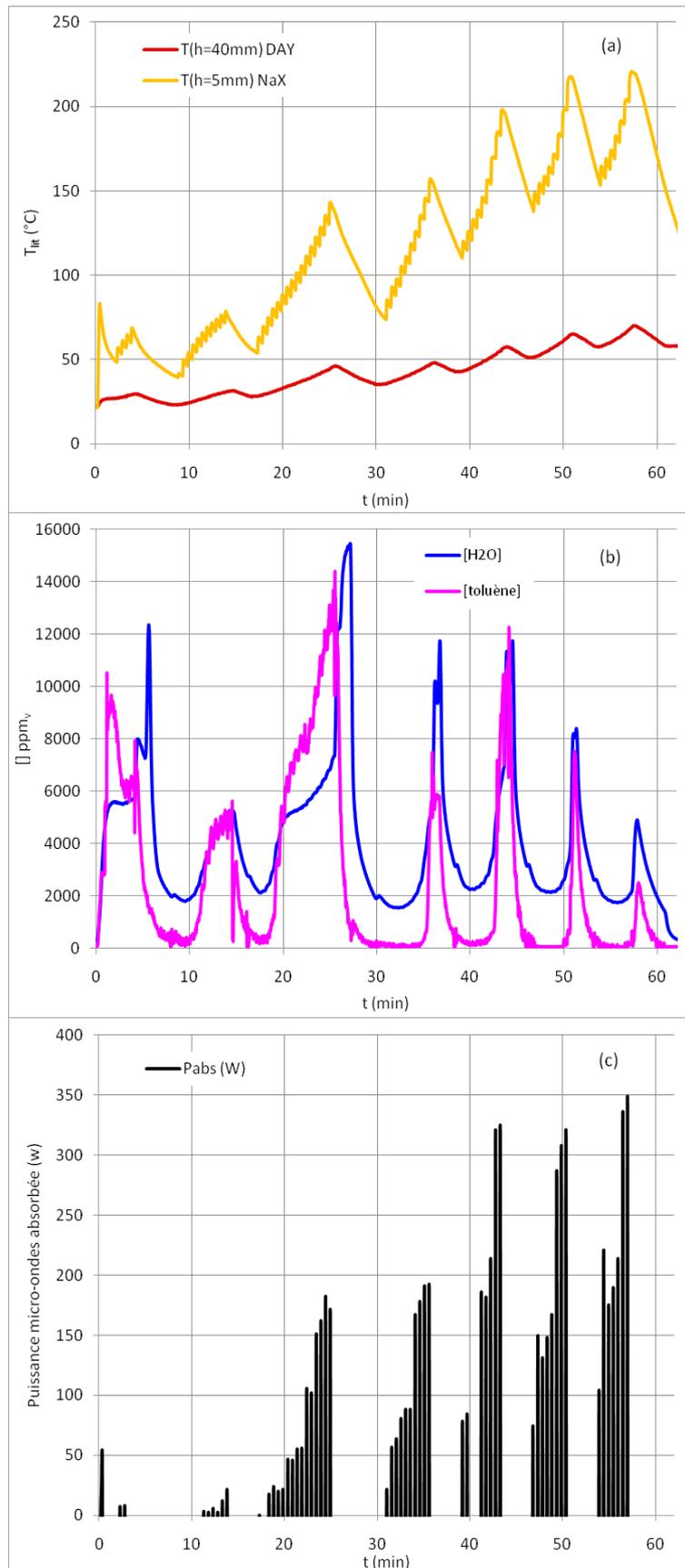


Figure V-9 Evolution des concentrations (b) en sortie de lit et de la température (a) et de l'absorption des micro-ondes au cours de la première étape de régénération (exp1)

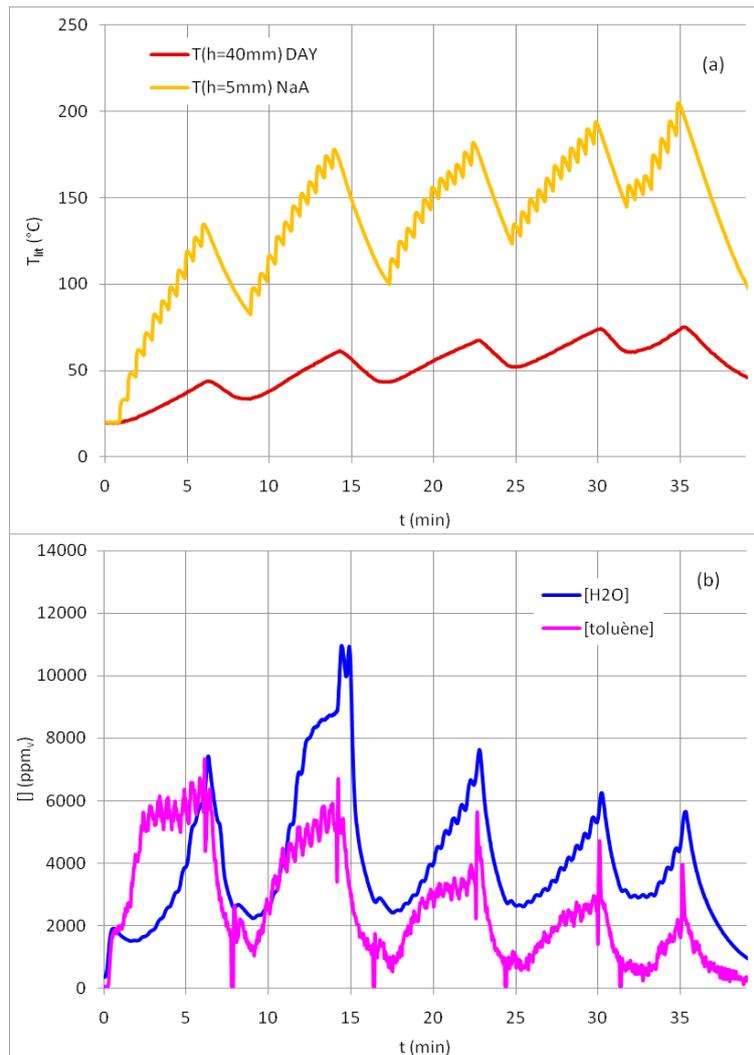


Figure V-10 Evolution des concentrations (b) en sortie de lit et de la température (a) au cours de la première étape de régénération (exp2)

Pour améliorer la qualité de la séparation, il faut également que la taille des deux lits soit dimensionnée de manière adéquate avec les concentrations contenues dans la charge à purifier. En cela, les expérimentations 4 à 9 ont été effectuées avec une hauteur de lit identique, mais des concentrations de charge différentes. Ces concentrations permettent d'exploiter pleinement la capacité d'adsorption en eau de la zéolithe NaX, condition nécessaire à une bonne séparation pour cette première étape de régénération. La même étape de régénération est représentée figure V-11 dans le cas de l'expérimentation n° 9. Ainsi on observe figure V-11 (b) et (c), une légère perte de masse en toluène en début de l'étape de régénération. Par la suite, quasiment uniquement de l'eau est présente dans le courant gazeux.

Sur l'ensemble des expériences et, suite à une optimisation de la première étape de ce procédé qui a limité l'échauffement du second lit à 50 °C maximum, on peut obtenir une désorption massique de 90 % en eau et 10 % en toluène (tableau V-5, et annexe 5-2). Cette étape de régénération permet de régénérer de 70 à 80 % de l'eau adsorbée pendant l'étape d'adsorption. L'eau restante adsorbée sur NaX après cette étape se situe à un niveau de 10 à 14 %. Une partie de cette eau restante sera régénérée partiellement dans la deuxième étape de

régénération par transfert dans le courant gazeux de sortie et/ou dans le lit de garde constitué de NaA. La présence d'eau résiduelle permanente dans NaX est à prendre en considération, la capacité totale d'adsorption de NaX en eau ne peut être exploitée (ce niveau d'eau permet également d'accroître les pertes diélectriques de la zéolithe).

Tableau V-5 Résumé des résultats obtenus pour les premières phases de désorption réalisées pour chaque expérimentation (cf. annexe 5-2)

<i>N°expérimentation</i>		1	2	8	9
Adsorbants	Lit 1	NaX	NaA	NaX	
	Lit 2	DAY			
	Lit de garde	-		NaA	
Masses régénérées m_i^{ads}	g (eau)	0,62	0,30	1,37	1,52
	g (toluène)	1,67	0,94	0,18	0,23
Pourcentage massiques de désorption $100 \times \left(m_i^{ads} / \sum_i m_i^{ads} \right)$	(eau)	27	24	89	87
	(toluène)	73	76	11	13
Efficacités de régénération $100 \times \left(m_{eau}^{ads} / (m_{eau} + m_{eau}^{résiduelle}) \right)$	(eau)	167	58	71	80
	(+eau résiduelle)	68	72	46	43
Eau totale restant adsorbée sur le lit 1	$\frac{mgH_2O}{gAdsorbant}$	60	40	110	140

Dans le cadre de cette étude, nous sommes intéressés à la régénération en phase des lits de zéolithes avec l'objectif, contraint par la technologie de mesure de limiter la condensation dans le lit. Une désorption de l'eau avec comme force motrice principale le phénomène de gravité peut être envisagée. Le débit de gaz se trouverait alors fortement diminué, la régénération accélérée par un échauffement plus rapide du solide, et probablement une séparation plus aisée entre eau et toluène.

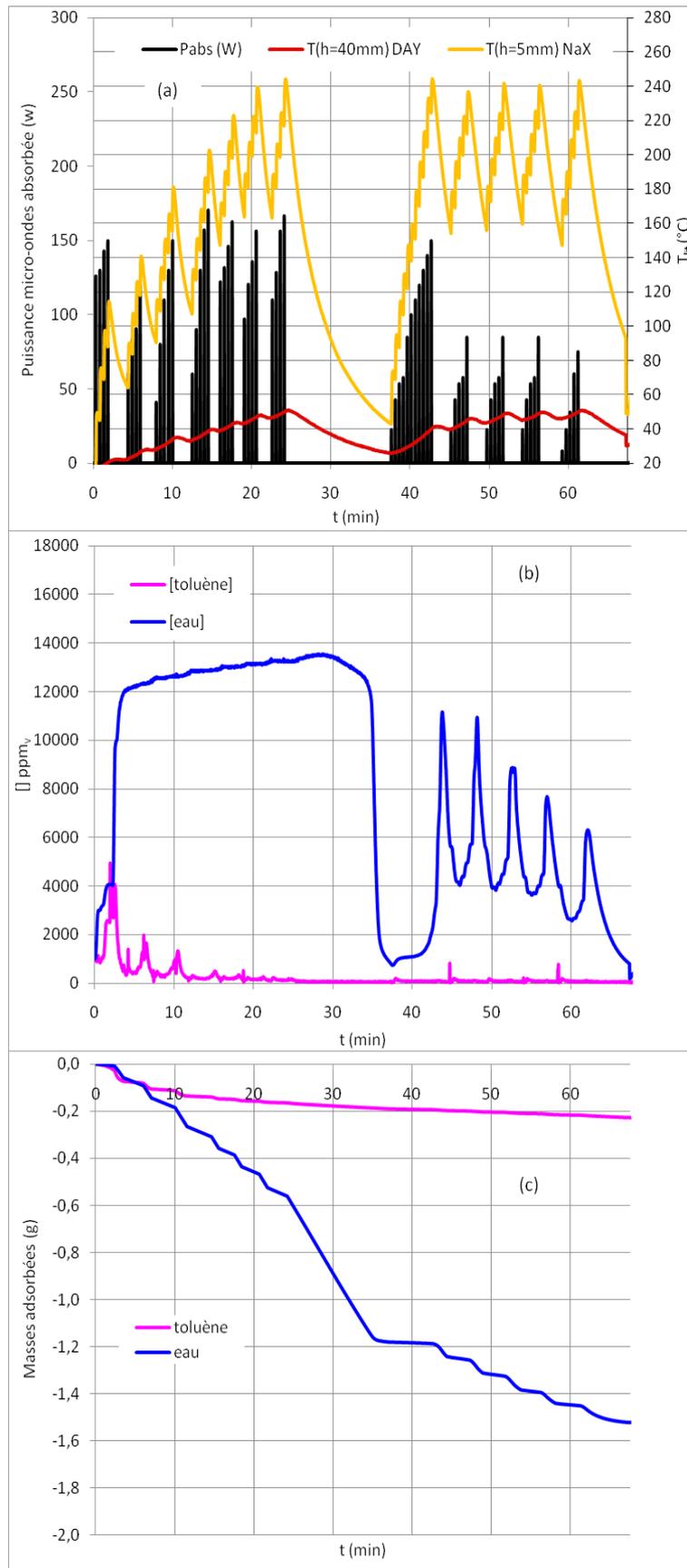


Figure V-11 Evolution des concentrations (b) en sortie de lit et des températures (a) et masses adsorbées (c) (exp9)

3.3.2.2. 2^{ÈME} ÉTAPE DE RÉGÉNÉRATION

Dans cette seconde étape de régénération, le courant gazeux est désormais orienté du bas vers le haut, du lit de NaX vers celui de DAY. Le 1^{er} lit est le seul lit à subir une irradiation micro-ondes. Son échauffement s'effectue de manière continue à l'aide d'une puissance incidente de 150 W. La température des lits est suivie en continu aux hauteurs h=15 et 50 mm (figure V-6(b)). Le courant d'azote employé est fixé à un débit de 200 g/h. Dès qu'une température proche de 240 °C est atteinte au niveau de la mesure dans le premier lit, l'irradiation est stoppée, et une chute d'environ 50 °C est attendue avant reprise de l'irradiation. Le cas de l'expérimentation n°9 est représenté (figure V-12). La température mesurée au niveau du lit de DAY croît progressivement jusqu'à 180 °C malgré l'arrêt de l'irradiation micro-ondes. Cette valeur maximum de température du lit de DAY permet une désorption efficace du toluène.

Les sélectivités de régénération durant cette étape dépendent de plusieurs paramètres :

- Dans le cas d'un courant de charge fortement concentré en toluène, cas des expérimentations 1 à 3, la séparation est aisée. Celles-ci montrent cependant, en étape 1, des pertes importantes (tableau V-5 et annexe 5-2) en toluène de par le dimensionnement des lits. En effet, un courant gazeux de concentration très importante en toluène mènera à un chargement plus important de DAY en toluène mais également de NaX d'où des pertes en toluène lors de la première régénération. La faible concentration en eau mène au faible chargement en eau du 1^{er} lit. Il reste alors peu d'eau se désorbant au cours de l'étape 2, ce qui a peu d'influence sur la pureté du courant gazeux en toluène. Une désorption supérieure à 95 % massique en faveur du toluène est aisément obtenue (tableau V-6).
- Si on souhaite désormais exploiter pleinement la capacité d'adsorption en eau du premier lit, convenu comme étant NaX pour limiter la perte de toluène en première étape, la séparation est plus délicate. En effet, la première étape de régénération ne permet de régénérer qu'entre 70 et 80 % de l'eau adsorbée préalablement. Aussi, un échauffement de la zéolithe NaX permettant le chauffage indirect par convection et conduction du lit de DAY, entraîne une désorption de l'eau qui restait adsorbée. Il s'ensuit un ratio massique de désorption aux alentours de 70 % pour le toluène (exp 4 à 6). L'ajout d'un lit de garde est nécessaire pour adsorber les molécules d'eau désorbant de NaX. Cependant, malgré son utilisation (expériences 7 à 9), sa situation superposée au dessus des deux autres lits entraîne son échauffement et limite sa capacité d'adsorption en eau. Son doublement de taille dans l'expérimentation 9 permet d'atteindre un ratio massique de désorption en toluène de 90 %, ratio égal à **98 %** sur les 17 premières minutes de cette étape (entre 68 et 85 min) (tableau V-7), figure V-12(b). L'efficacité de régénération en toluène est en moyenne de 90 %, et atteint un maximum de 96 % (expérience 9). Cette étape de régénération permet d'obtenir des sélectivités et efficacités de régénération intéressantes en faveur du toluène. Cependant, des optimisations peuvent encore améliorer celle-ci, notamment en dissociant le lit de garde des deux autres lits pour limiter son chauffage, et augmenter sa capacité d'adsorption en eau.

Tableau V-6 Résumé des données mesurées suite à la seconde étape de régénération pour l'ensemble des expérimentations (cf. annexe 5-2)

N°expérimentation		4	7	9
Adsorbants	Lit 1	NaX		
	Lit 2	DAY		
	Lit de garde	-	NaA	
Masses régénérées m_i^{ads}	g (eau)	0,36	0,58	0,11
	g (toluène)	0,80	0,90	1,03
Pourcentage massiques de désorption $100 \times \left(m_i^{ads} / \sum_i m_i^{ads} \right)$	(eau)	31	39	10
	(toluène)	69	61	90
Cumul des masses régénérées étapes 1 et 2 m_i^{ads}	g (eau)	1,80	1,97	1,63
	g (toluène)	0,99	1,03	1,26
Masses restantes adsorbées après les étapes de régénération (1 et 2)	g (eau)	0,61	0,10	0,05
	g (+eau résiduelle)	1,15	1,41	1,34
	g (toluène)	0,14	0,72	0,26
Cumul des efficacités de régénération $100 \times \left(m_i^{ads} / (m_i + m_i^{résiduelle}) \right)$	(eau)	75	73	86
	(+eau résiduelle)	61	58	62
	(toluène)	88	91	97

Tableau V-7 Utilisation d'un lit de garde : amélioration de l'efficacité de séparation

N°expérimentation		7		8		9	
Masse du lit de garde	g (NaA)	4,97				8,7	
Etapes de séparation		1	2	1	2	1	2
Masses régénérées étape 2 avec séparation intermédiaire m_i^{ads}	g (eau)	0,07	0,51	0,24	0,09	0,02	0,09
	g (toluène)	0,72	0,18	0,61	0,25	0,92	0,11
Pourcentage massiques de désorption $100 \times \left(m_i^{ads} / \sum_i m_i^{ads} \right)$	(eau)	9	75	28	26	2	46
	(toluène)	91	25	72	74	98	54

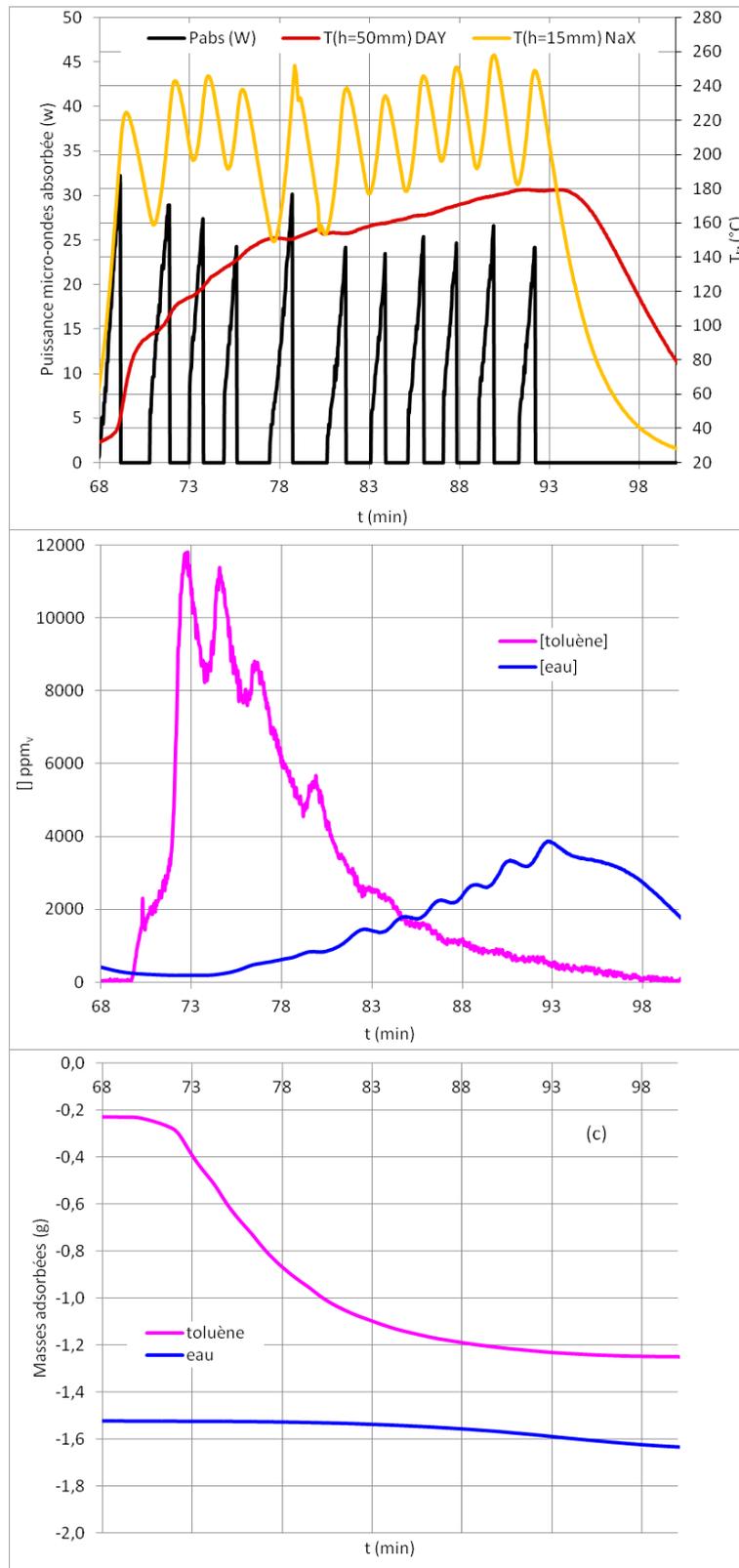


Figure V-12 Evolution des températures et puissances absorbées dans le système (a), concentrations en toluène et eau dans le courant gazeux (b) et masses adsorbées (c) au cours de l'étape 2 de régénération (exp9).

3.3.2.3. 3^{EME} ETAPE DE REGENERATION : REGENERATION DU LIT DE GARDE (SI NECESSAIRE)

Cette dernière étape de régénération est nécessaire dans le cas de l'utilisation d'un lit de garde de NaA qui permet d'obtenir un courant gazeux concentré en toluène uniquement, en permettant la réadsorption d'eau désorbée de NaX au cours de l'étape 2.

La zone d'irradiation micro-ondes du réacteur est placée au niveau du lit de NaA comme montré figure V-6 (c). La zéolithe NaA dispose d'une permittivité suffisante pour que son exposition aux micro-ondes entraîne une conversion conséquente des micro-ondes en chaleur susceptible de désorber efficacement l'eau adsorbée.

L'étape 3 de régénération résumée dans le tableau V-8 permet de finaliser la régénération de l'eau préalablement adsorbée, jusqu'à 95 %. Cette étape est facilitée dans le cas d'un chargement conséquent de la zéolithe NaA, dont les pertes diélectriques croissent de manière importante avec le chargement en eau. Le cas de l'expérimentation 9 est représenté en annexe 5-2. Cette étape confirme l'efficacité et la rapidité de régénération d'une zéolithe NaA chargée en eau comme décrite dans la littérature [8].

Tableau V-8 Résumé de l'étape 3 de régénération (exp 7 et 9)

N°expérimentation		7	9
Masse du lit de garde	g (NaA)	4,97	8,7
Masses régénérées m_i^{ads}	g (eau)	-0,14	-0,17
	g (toluène)	-0,03	-0,01
Pourcentage massiques de désorption $100 \times \left(m_i^{ads} / \sum_i m_i^{ads} \right)$	(eau)	85	95
	(toluène)	15	5
Masses restantes adsorbées après les étapes de régénération	g (eau)	1,27	1,18
	g (+eau résiduelle)	0,59	0,10
	g (toluène)	0,07	0,04
Cumul des efficacités de régénération $100 \times \left(m_i^{ads} / \left(m_i + \boxed{m_i^{résiduelle}} \right) \right)$	%(eau)	78	95
	%(+eau résiduelle)	62	67
	%(toluène)	94	97

4. CONCLUSION

La régénération d'adsorbant sous micro-ondes est une méthode qui avait montré son efficacité pour les composés polaires adsorbés. Les adsorbants saturés en eau ou toute autre molécule polaire comme l'éthanol, ou l'acétone étaient efficacement régénérés par cette technique. Les molécules d'hydrocarbures, apolaires, et dont l'adsorption est favorisée sur des adsorbats également apolaires ne pouvaient être régénérés efficacement et d'une façon sûre par un procédé micro-ondes.

La séparation sélective et efficace de deux composés l'un polaire, l'autre apolaire, contenus dans un courant de gaz inerte, est réalisable grâce à l'utilisation de deux solides dont les propriétés de sélectivités d'adsorption et de conversion de l'énergie électromagnétique sont contrastées. DAY convertit faiblement les micro-ondes en chaleur contrairement à NaX dont l'irradiation permet sa régénération puis indirectement celle de DAY par transferts thermiques convectifs et conductifs. Les gradients thermiques créés dans un lit fixe par l'emploi de micro-ondes peuvent donc trouver leur utilité s'ils sont contrôlés.

Cette idée d'utiliser une zéolithe intermédiaire pour permettre l'obtention d'un chauffage indirect d'une autre a déjà fait l'objet de brevets [9][10], mais sans idée d'obtenir une sélectivité de régénération. Ce procédé permet de pallier au problème de régénération sous micro-ondes et de profiter pleinement des propriétés d'adsorption de deux zéolithes de natures différentes.

Enfin, une évaluation par modélisation de la consommation énergétique d'un tel procédé devra être réalisée et comparée aux procédés conventionnels. Elle est un point crucial au développement de ces procédés sous micro-ondes dont les gains énergétiques sont parfois plus théoriques que réels.

Tout gaz humide chargé en COV de type hydrocarbure doit pouvoir, moyennant un dimensionnement adéquat être régénéré par le biais de cette méthode. Cette technologie pourrait donc être appliquée, comme annoncée en introduction à la purification de l'air allant des locaux d'ateliers industriels de production de peinture à celui d'habitable d'aéronef. A savoir des installations de petite capacité requérant de la compacité.

Cet exemple de procédé de régénération sous micro-ondes met également particulièrement l'accent sur la démarche de développement à suivre pour un procédé de chauffage sous micro-ondes. Celui nécessite :

- une étude des propriétés diélectriques des matériaux.
- la modélisation du procédé et son optimisation
- la validation expérimentale.

NOTES ET REFERENCES

- [1] INRS - Les hydrocarbures aromatiques - ED 4226 – 2011. [En ligne] <http://www.inrs.fr/> (consulté le oct 7, 2011).
- [2] « Dangers et Risques - Toluène - Travailler Mieux ». [En ligne]. Available: <http://www.travailler-mieux.gouv.fr/Toluene.html>. [Accédé: 21-sept-2011].
- [3] M. Turner, R. Laurence, W. Conner, et K. Yngvesson, « Microwave radiation's influence on sorption and competitive sorption in zeolites », *AIChE Journal*, vol. 46, n°. 4, p. 758–768.
- [4] I. Polaert, L. Estel, R. Huyghe, et M. Thomas, « Adsorbents regeneration under microwave irradiation for dehydration and volatile organic compounds gas treatment », *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, n°. 3, p. 941-948, sept. 2010.
- [5] R. Cherbański, M. Komorowska-Durka, G. D. Stefanidis, et A. I. Stankiewicz, « Microwave Swing Regeneration vs Temperature Swing Regeneration—Comparison of Desorption Kinetics », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n°. 14, p. 8632-8644, juill. 2011.
- [6] INRS, « Fiche toxicologique FT74 Toluène ». 2008. [En ligne] <http://www.inrs.fr/> [Accédé: 7-oct- 2011].
- [7] M. Dubinin et O. Kadlec, « Adsorption equilibria of water on NaX zeolite », *Coll Czech Chem Comm*, 1966.
- [8] I. Polaert, A. Ledoux, L. Estel, R. Huyghe, et M. Thomas, « Microwave Assisted Regeneration of Zeolite », *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, 2007.
- [9] H. Schmidt-Traub, D. Bathen, T. Schulz, et M. Hoffmeister, « Method for recovering and/or removing organic compounds from gas streams », U.S. Patent US Patent 6,511,643.
- [10] H. Ertl, « Method and installation for eliminating gaseous organic substances in the air », U.S. Patent 629682302-oct-2001.

NOMENCLATURE

Lettres latines

C_m	concentration massique dans le courant gazeux	$g \cdot m^{-3}$
COV	composé organique volatil	
DIF	détecteur à ionisation de flamme	
exp	expérimentation	
m	masse	g
N°	numéro	
P_{abs}	puissance micro-ondes absorbée	w
P_i	puissance micro-ondes incidente appliquée	w
ppm _v	parties par millions volumique	
P_r	puissance micro-ondes réfléchie	w
Q_v	débit volumique total du courant gazeux	$m^3 \cdot s^{-1}$
Q	débit massique	$g \cdot h^{-1}$
T	température	°C
t	temps	min
T_{eq}	température d'équilibre d'adsorption	°C
T_{fo}	température fibre-optique	

Lettres grecques et symboles

[]	concentration	ppm _v
-----	---------------	------------------

CONCLUSIONS ET *PERSPECTIVES*

Cette étude s'est intéressée aux phénomènes d'adsorption physique influencés par une irradiation micro-ondes. Elle comporte quatre parties outre la partie bibliographique. En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux phénomènes d'interaction onde-matière sur différentes zéolithes et phases adsorbées, et ce grâce à la mesure de leurs propriétés diélectriques large bande (500 MHz-20 GHz), et monofréquentiel à 2,45 GHz en vue d'utiliser les données en modélisation. En second lieu, des co-adsorptions sur banc d'essai de composés chimiques apolaires (toluène et CO₂) et polaire (eau) en phase gazeuse ont été réalisées. L'objectif étant de distinguer le comportement des espèces adsorbées sous une irradiation micro-ondes, influencées notamment par le phénomène de polarisation rotationnelle qui a lieu dans le cas de composés polaires. Les modifications des sélectivités d'adsorption par l'action des micro-ondes ont pu être évaluées. Puis, la modélisation phénoménologique numérique grâce à un modèle multiphysique a été effectuée. Finalement, l'intensification du procédé d'adsorption sous micro-ondes a été envisagée dans le cadre de la séparation d'un mélange gazeux polaire/apolaire (eau/toluène).

La caractérisation diélectrique large bande des zéolithes a permis de mettre en évidence l'existence de deux phénomènes physiques majeurs d'interaction : la polarisation rotationnelle de l'eau adsorbée, le déplacement des cations dans la structure qui engendre une conductivité. Et un troisième phénomène mineur de polarisation existe et est lié à la présence de silanols ou à une polarisation interfaciale de charges. L'attribution de ces différents phénomènes dépend de la nature des zéolithes. Les zéolithes à faible ratio Si/Al, qui disposent de cations alcalins présentent, une contribution aux pertes diélectriques importantes du phénomène de conductivité aux faibles fréquences micro-ondes. Ce phénomène est d'autant plus important que le nombre de cations est grand, et amène à l'existence de cations particulièrement mobiles situés sur les sites cationiques de type SIII. Le chargement en eau joue un rôle primordial par un phénomène de solvation des cations qui améliore leur mobilité et donc la conductivité. Cette solvation est particulièrement vraie dès la présence de 2 à 3 molécules par cations SI et SII pour les FAU, SI seulement pour les LTA. Le second phénomène d'interaction est la polarisation rotationnelle des molécules d'eau adsorbées. Selon la contrainte, plus ou moins importante, imposée à la rotation des molécules d'eau, les interactions onde-matière sont modifiées et comme la fréquence de relaxation qui en découle.

L'évolution des permittivités des zéolithes a également été mesurée en température grâce à un banc de mesure en cavité résonante à 2,45 GHz développé au laboratoire. Cette étude est essentielle pour s'intéresser à des applications en chauffage. La corrélation des données mesurées avec des expérimentations de désorption sous micro-ondes a mis en évidence l'évolution du chauffage dans le cas de composés adsorbés polaires ou apolaires, sur des zéolithes ioniques ou non. La désorption de composés polaires est une chose aisée sous micro-ondes, le chauffage est majoritairement contrôlé par la quantité des phases adsorbées. Elle est plus délicate dans le cas de composés apolaires, car elle se heurte à l'emploi de zéolithes ioniques. L'intensité du chauffage s'amplifie avec la température du milieu. Ce contrôle a pour effet une désorption

difficilement contrôlable sans emballage thermique. Des mesures de permittivités au cours de la dynamique d'adsorption ne sont donc pas nécessaires pour prédire de tels phénomènes. En perspectives, on pourra cependant imaginer de réaliser des mesures large bande en température et prédire l'évolution des permittivités vers des plus hauts niveaux de température. Des mesures hautes températures peuvent également être envisagées.

L'étude des co-adsorptions sous micro-ondes de mélanges gazeux apolaire/polaire nous a apporté de nouvelles informations sur la nature du chauffage micro-ondes entre l'échelle microscopique et macroscopique. Nous pouvons affirmer que dans le cas de molécules co-adsorbées, polaires et apolaires, l'irradiation micro-ondes n'entraîne pas d'interactions sélectives entre ces composés de polarités différentes. Ou si tel est le cas, cette sélectivité s'annule conformément aux propriétés thermiques du milieu et disparaît à l'échelle d'un lit de zéolithe. Les équilibres d'adsorption de ces molécules sont uniquement contrôlés par la température d'équilibre du milieu. A l'échelle du lit, l'hétérogénéité du champ électrique peut, cependant créer, une hétérogénéité thermique dans un lit de faible diffusivité thermique.

De ces observations expérimentales, il a ainsi été possible d'envisager la modélisation d'une désorption de molécules d'eau adsorbées en considérant le lit comme un milieu de permittivité homogène à l'échelle macroscopique. Cette hypothèse a pu être validée de nouveau expérimentalement par des confrontations multiples du modèle. Des informations sur l'hétérogénéité de chauffage micro-ondes ont pu être obtenues. Des gradients thermiques importants se forment obligatoirement lors d'un chauffage micro-ondes, ceux-ci peuvent être contrôlés en tirant parti des propriétés thermiques du milieu et de l'orientation des courants gazeux. Cette méthode de régénération confirme son efficacité en comparaison des autres technologies de régénération thermique. L'étude de ce modèle reste cependant à poursuivre, notamment par une étude de sensibilité qui pourrait permettre de mettre l'accent sur les paramètres influents à optimiser dans le cas d'une désorption sous micro-ondes (géométrie, permittivité du milieu, orientation et débit des courants gazeux, cycles d'irradiation), de même l'introduction du phénomène de condensation dans le modèle peut permettre une optimisation différente du procédé.

Enfin en dernière partie, un procédé de séparation en phase gazeuse toluène/eau a été envisagé. Celui-ci tire profit de la sélectivité de différentes zéolithes et de leurs propriétés contrastées vis-à-vis des micro-ondes. Les gradients thermiques engendrés sous micro-ondes permettent d'accéder au chauffage indirect de zéolithes et d'adsorbants transparents aux micro-ondes. Les régénérations sous micro-ondes de composés apolaires deviennent alors efficaces et sûres en chauffage micro-ondes. Ce procédé vise à être optimisé grâce aux données tirées du modèle précédent et évalué économiquement.

L'ensemble de ce travail de thèse aura donc permis de mieux appréhender le chauffage micro-ondes, à la fois à l'échelle microscopique et à celle du procédé industriel. De mettre en avant les avantages réels de tels procédés et leurs limitations qui doivent faire l'objet d'études approfondies.

ANNEXES

ANNEXES 1 : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES 1-1 : CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE

La conductivité thermique d'un lit fixe de billes dépend des conditions de flux et de transfert thermique, de la taille et de la forme des particules employées. Cette conductivité est appelée conductivité thermique effective λ_e (W/(m*K)) qui signifie que le lit est considéré comme un milieu quasi continu et que le flux de chaleur conductif peut être calculé à l'aide de l'équation de Fourier. La conductivité thermique est séparée en deux contributions différentes : la conductivité statique λ_{e_0} représentant une conductivité moyenne sans déplacement gazeux, et la conductivité dynamique λ_{e_t} due à la contribution du déplacement de gaz dans le lit.

$$\lambda_e = \lambda_{e_0} + \lambda_{e_t}$$

1. CONTRIBUTION STATIONNAIRE

La contribution stationnaire de la conductivité thermique effective est influencée par différents mécanismes de transfert thermique :

- Conduction dans la phase gazeuse
- Conduction dans la phase solide
- Rayonnement thermique entre les phases solides et à travers le vide intergrain
- Conduction entre les zones de contact solide-solide

On peut écrire que la conductivité stationnaire effective est la somme de deux contributions généralement évaluées indépendamment dans les modèles développés (conductivités et rayonnements).

$$\lambda_{e_0} = \lambda_{e_0_c} + \lambda_{e_0_r}$$

CONDUCTIVITES THERMIQUES

Deissler et Boegli [1] (1958) ont évalué les conductivités thermiques effectives maximum et minimum possible, celles-ci sont obtenues pour des arrangements plus ou moins serrés des grains. Dans ce paragraphe et par commodité d'écriture, on écrira ε pour nommer la porosité intergrain ε_{lit} .

$$\lambda_{e_0_c}^{max} = \lambda_{gaz} \left(\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{\lambda_{solide}}{\lambda_{gaz}} \right) \quad \lambda_{e_0_c}^{min} = \frac{\lambda_{gaz}}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{\lambda_{solide}}{\lambda_{gaz}}}$$

Schunlder et Zehner [2] ont développé un modèle qui prend en compte les phénomènes de conduction dans un lit de particules sphériques avec des points de contact entre solides dans la direction du flux de chaleur.

$$\lambda_{e_0_c} = \lambda_g \left((1 - (1 - \varepsilon)^{1/2}) + \frac{2(1 - \varepsilon)^{1/2}}{1 - A \times B} \left(\frac{(1 - A)B}{(1 - A \times B)^2} \ln \left(\frac{1}{A \times B} \right) - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{1 - A \times B} \right) \right)$$

$$\text{Avec } A = \frac{\lambda_g}{\lambda_s} \text{ et } B = 1.25 \times \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^{10/9}$$

Hsu et al, (1994) [3] propose une expression pour B permettant d'obtenir des prédictions plus précises.

$$B = 1.364 \times \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^{1.055}} \right)$$

Une solution numérique a été calculée par Krupiczka [4] en associant les résultats obtenus pour un premier modèle de cylindres empilés avec une porosité de lit de 0,215 puis ceux d'un modèle de sphères empilées pour une porosité de 0,476.

$$\lambda_{e_{0_c}} = \lambda_{gaz} \left(\frac{\lambda_{solide}}{\lambda_{gaz}} \right)^{C+D \times \log\left(\frac{\lambda_{solide}}{\lambda_{gaz}}\right)} \quad \text{Avec } C = 0.28 - 0.7571 \times \log \varepsilon \text{ et } D = -0.057$$

La comparaison de ces différents modèles [5] a montré leur validité pour des particules de faibles diamètres ($d_p < 1\text{mm}$) et l'importance de la prise en compte par ces modèles des zones de contacts entre particules.

RAYONNEMENT THERMIQUE INTERGRANULAIRE

Le rayonnement thermique ayant place entre chaque particule peut-être évalué en ayant une approche à l'échelle d'une unité constitutive du lit de billes superposées [6]. L'approche à l'échelle de l'unité constitutive permet d'utiliser la répétition d'unité de géométrie idéale avec des propriétés optiques prédéterminées pour formuler par suite l'ensemble du système par une simple équation algébrique. La forme générale de la conductivité thermique radiative pour une unité constitutive est définie par la formulation suivante.

$$\lambda_{e_{0_r}} = 4F_E \sigma_B d_p \bar{T}^3$$

F_E est défini comme étant un facteur d'échange du rayonnement, σ_B la constante de Stephan-Boltzmann. \bar{T}^3 provient de l'hypothèse de l'utilisation possible d'une température moyenne locale de lit, on suppose qu'entre deux unités constitutives proches dans le système on a $\frac{\Delta T}{\bar{T}} \ll 1$. On peut alors écrire:

$$\frac{(T_1^4 - T_2^4)}{(T_1 - T_2)} \approx 4\bar{T}^3$$

Plusieurs modèles ont été développés (tableau 1) pour calculer le facteur d'échange F_E , qui peut dépendre généralement de l'émissivité du solide, de la porosité de lit ε , du diamètre des particules et du mode d'empilement. Des modèles plus complexes prennent en considération également l'influence de la conductivité du solide sur le rayonnement, le facteur d'échange s'écrit alors F_E^* (Tableau A-1).

Les résultats sont assez dispersés variant du simple au double selon les auteurs. La température est l'effet prépondérant dans l'évolution de la contribution du rayonnement à la conductivité thermique effective du milieu. La corrélation plus récente de Singh 1994 faisant intervenir la conductivité thermique du solide dans le calcul du facteur d'échange ne peut être appliquée, car un empilement cubique y est considéré, limitant les surfaces de contact entre sphères. La corrélation de Vortmeyer 1978, est donnée pour une porosité de lit de 0,4 ce qui correspond bien avec celle mesurée dans notre système et sera utilisée.

Tableau A-1 Principaux modèles de facteur d'échange par rayonnement [6]

Références	Equations du modèle
Wakao et Wato, 1963	$F_E = \frac{2}{\left(\frac{2}{\epsilon_r} - 0,264\right)}$
Argo et Smith, 1957	$F_E = \frac{1}{\left(\frac{2}{\epsilon_r} - 1\right)}$
Kasperek et Vortmeyer, 1976	$F_E = \frac{\epsilon_r + B_r}{1 - B_r}$ Avec $B_r = 0,149909 - 0,24791\epsilon_r + 0,290799\epsilon_r^2 + 0,20081\epsilon_r^3 + 0,0651042\epsilon_r^4$ pour $\epsilon=0,4$
Vortmeyer, 1978	$F_E = \frac{\epsilon_r(1 - B_r) + 2B_r}{2(1 - B_r) - \epsilon_r(1 - B_r)}$
Singh et Kiavany, 1994	$F_E^* = a_1\epsilon_r \tan^{-1}\left(a_2 \frac{(\lambda_s/4d_p\sigma_B d_p T^3)^{a_3}}{\epsilon_r}\right) + a_4$ pour $\epsilon=0,476$ (empilement cubique simple) $a_1 = 0,5756$ $a_2 = 1,5353$ $a_3 = 0,8011$ $a_4 = 0,1843$

2. CONTRIBUTION DYNAMIQUE

La contribution induite par le déplacement gazeux se traduit par une dispersion thermique que l'on peut relier au nombre Peclet thermique (Pe_H). De nombreuses corrélations sont disponibles dans la littérature [7], chacune étant valable pour une gamme de Reynolds donnée. Dans le cas des faibles Re, il existe peu de corrélation, celle Yagi et al, (1964) [8] s'exprime comme :

$$\lambda_{e-t} = \frac{\lambda_{gaz} \times Pe_h}{K}$$

λ_{gaz} exprime la conductivité thermique du gaz et K une constante fonction des propriétés de l'adsorbant et de la colonne. Cette constante diffère selon qu'elle est orientée ou non dans le sens du courant gazeux. v (m/s) représente la vitesse du gaz à fût vide, d_p (m) le diamètre des particules. Dans le cas de particules sphériques, une corrélation expérimentale a été développée par Schlünder [9] pour K_r . Concernant contribution axiale une valeur de $K_{ax}=2$ a été évaluée par plusieurs auteurs [9–11] (Tableau A-2).

Tableau A-2 contributions dynamique à la conductivité thermique effective

Direction de la contribution	Formulation
Radiale	$K_r = 8 \left[2 - \left(1 - 2 \frac{d_p}{D} \right)^2 \right]$
Axiale	$K_{ax} = 2$

ANNEXES 2 : CARACTERISATIONS DIELECTRIQUES

ANNEXE 2-1 : MODELISATION QUADRIPOLE D'UNE LIGNE DE TRANSMISSION

UN QUADRIPOLE

Un quadripôle est un composant qui possède deux lignes d'accès avec entrée et sortie. Chaque ligne transmet au quadripôle une onde de tension V et de courant I pour une impédance Z (figure A-1).

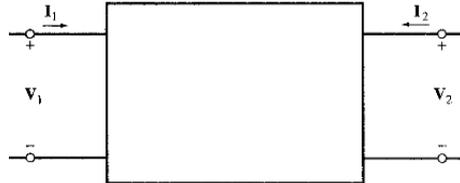


Figure A-1 Représentation d'un quadripôle

Dans le cas de simples ondes monochromatiques on peut écrire les équations suivantes :

$$V = V_1 \exp(j\gamma z) + V_2 \exp(-j\gamma z) = V_i + V_r$$

$$I = \frac{1}{Z}(V_1 \exp(j\gamma z) - V_2 \exp(-j\gamma z)) = I_i + I_r$$

γ est la constante de propagation de l'onde, z la longueur de la ligne et Z son impédance caractéristique. Chaque onde est composée d'une onde incidente V_i et réfléchie V_r . Dans le but d'atteindre la valeur du coefficient de réflexion d'une onde traversant le quadripôle, un bilan en puissance doit être effectué sur chaque ligne d'accès. La puissance moyenne d'une ligne est :

$$P = \frac{1}{2} |Z| (V\bar{I})$$

Et on a : $V\bar{I} = (V_i + V_r)(\bar{I}_i - \bar{I}_r) = Z(I_i\bar{I}_i - I_r\bar{I}_r + I_r\bar{I}_i - I_i\bar{I}_r)$ avec $I_r\bar{I}_i - I_i\bar{I}_r$ imaginaire pur

Donc, le bilan d'une ligne d'accès peut alors s'écrire comme étant :

$$P = \frac{1}{2} |Z| (I_i\bar{I}_i - I_r\bar{I}_r) = \frac{1}{2} |Z| |I_i|^2 - \frac{1}{2} |Z| |I_r|^2$$

Si on pose : $a = |Z|I_i$ et $b = |Z|I_r$ et $P = P_i - P_r$

On peut alors écrire : $P_i = \frac{1}{2} |a|^2$ et $P_r = \frac{1}{2} |b|^2$

Avec P_i la puissance de l'onde incidente et P_r la puissance de l'onde réfléchie.

Cette substitution des courants et tensions par les paramètres a et b nous permet de travailler en haute fréquence avec de simples mesures de puissances et de phases.

Dans le but caractériser le comportement d'un quadripôle en hyperfréquence on utilise une matrice de répartition ou de paramètres S (S pour scattering) (figure A-2).

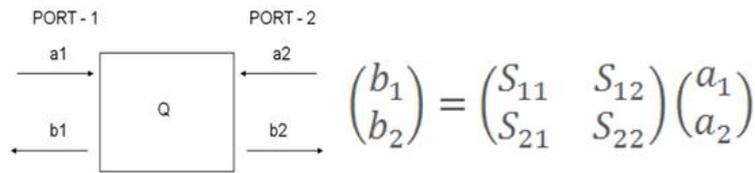


Figure A-2 Matrice de répartition définissant un quadripôle

On peut écrire : $b_1 = S_{11}a_1 + S_{12}a_2$ et $b_2 = S_{21}a_1 + S_{22}a_2$

APPLICATION A UNE MESURE EN REFLEXION TYPE SONDE COAXIALE

Dans le cas de la méthode de mesure par sonde coaxiale ouverte, l'échantillon dans lequel pénètre l'onde est considéré comme étant de taille semi-infinie. Le matériau diélectrique peut donc être modélisé sans transmission : $a_2 = 0$, $b_2 = 0$. La réécriture des équations précédente nous permet d'obtenir le paramètre : $S_{11} = \frac{b_1}{a_1}$, qui représente le coefficient de réflexion de l'onde dans le milieu diélectrique. Ce premier quadripôle permet donc de modéliser le chemin suivi par l'onde électromagnétique dans le milieu diélectrique. Une seconde modélisation quadripolaire est nécessaire pour reporter la mesure de l'onde réfléchi au niveau du port 1 de l'analyseur de réseau à la mesure effectuer au niveau de l'extrémité de la sonde ainsi que pour gommer les erreurs liées à la mesure (figure A-3).

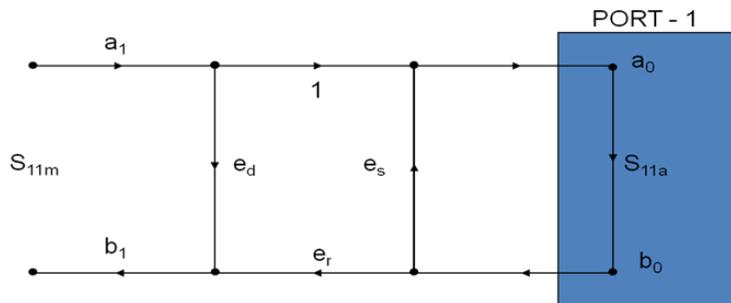


Figure A-3 Modélisation quadripôle de la méthode de mesure

Les paramètres e_d , e_s et e_r correspondent aux erreurs systématiques de la mesure dans le cas du seul S_{11} , respectivement :

- La directivité qui corrige le fait qu'une partie du signal retourne à la source sans avoir été réfléchi
- Les désadaptations de la source et de la charge
- Les erreurs sur les réponses fréquentielles non égales à 0dB sur l'ensemble de la bande de mesure.

Ces paramètres sont calculés grâce à la calibration de la méthode de mesure avec 3 produits de permittivités connues. Soit dans notre cas présent l'eau, l'air et un coupe-circuit. Il est alors ainsi possible de remonter au coefficient de réflexion réel du diélectrique.

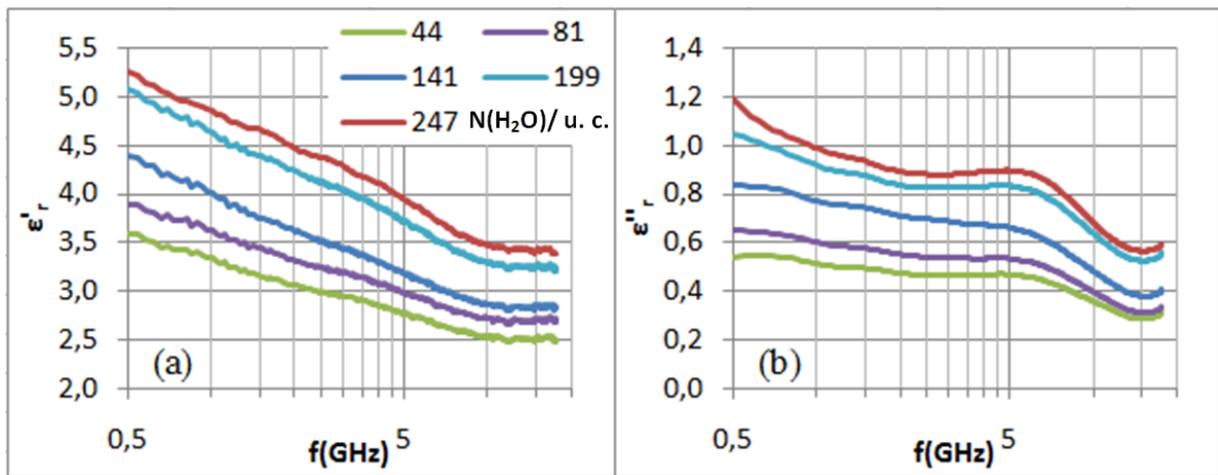
$$S_{11a} = e_d + \frac{S_{11m} - e_d}{e_s(S_{11m} - e_d) + e_r} \qquad S_{11a} = \Gamma$$

ANNEXE 2-2 : POROSITE EXTERNE DES LITS COMPACTES

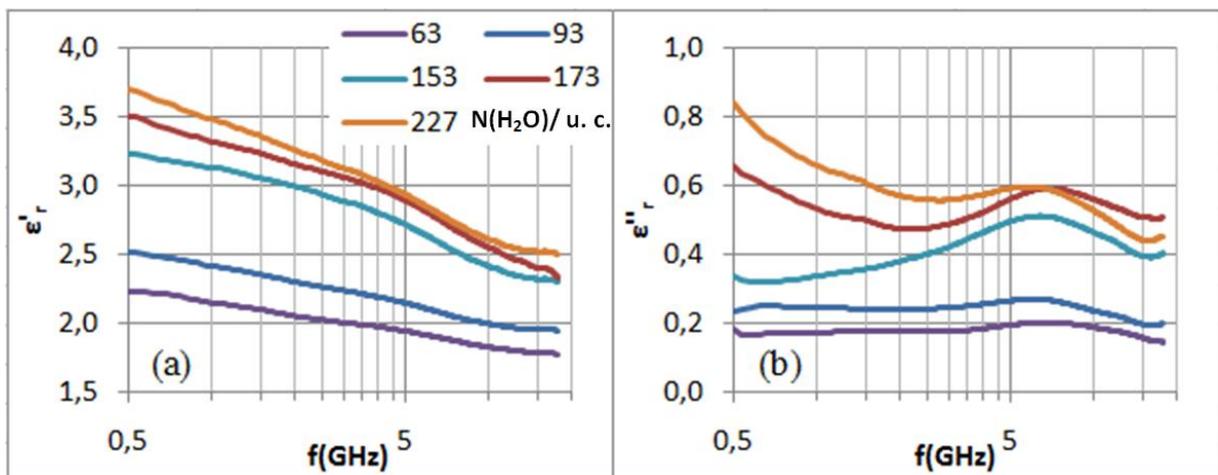
Zéolithes	m_{poudre} (g)	%H ₂ O	V_{lit} (cm ³)	ρ_{lit} (g/cm ³)	$\rho_{\text{squeletale}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{structurale}}$ (g/cm ³)	Porosité intergrain
NaK-LSX	6,86	30,7	7,1	740	2600	1465	0,50
NaX	5,79	32,7	6,9	628		1365	0,54
NaY	4,45	29,9	6,8	503		1320	0,62
Cbv712	4,13	19,5	6,9	502		1143	0,56
Cbv760	3,79	19,2	6,9	458		1102	0,58
KX	5,29	16,0	6,8	673		1467	0,54
KY	4,71	25,8	6,6	568		1465	0,61
LiX	4,71	17,3	6,7	601		1576	0,62
LiY	4,43	30,0	6,7	511		1438	0,64

ANNEXE 2-3 : PERMITTIVITES RELATIVES EN FREQUENCE DE LIT DE ZEOLITHES EN POUDRES COMPACTES A DIFFERENTS CHARGEMENTS EN EAU A 18°C

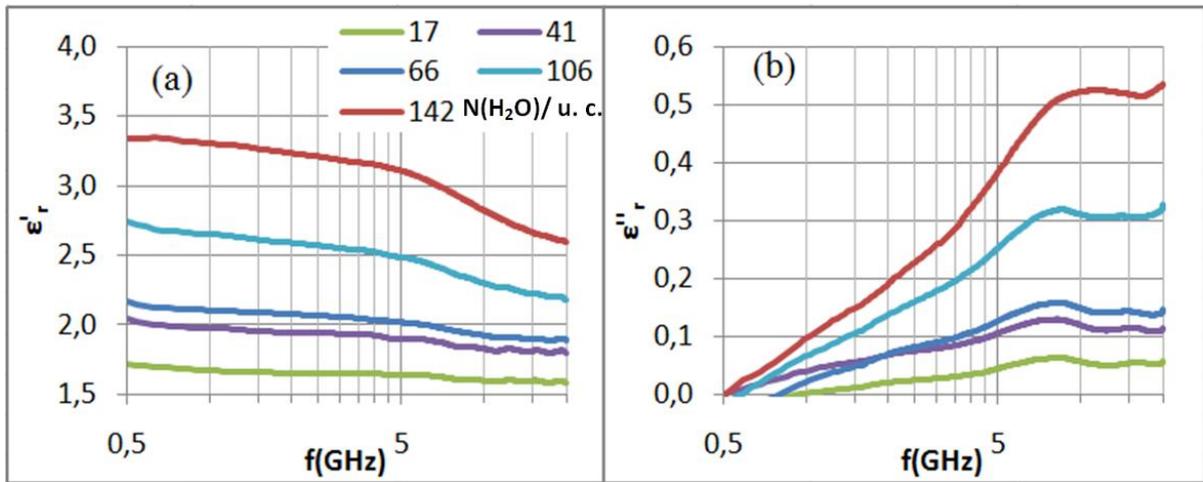
NAK-LSX



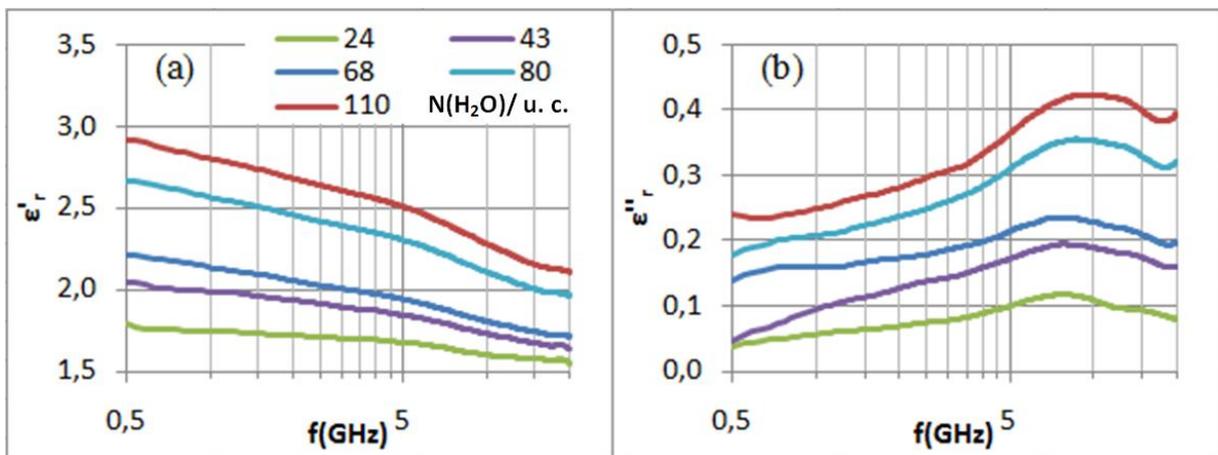
NAY



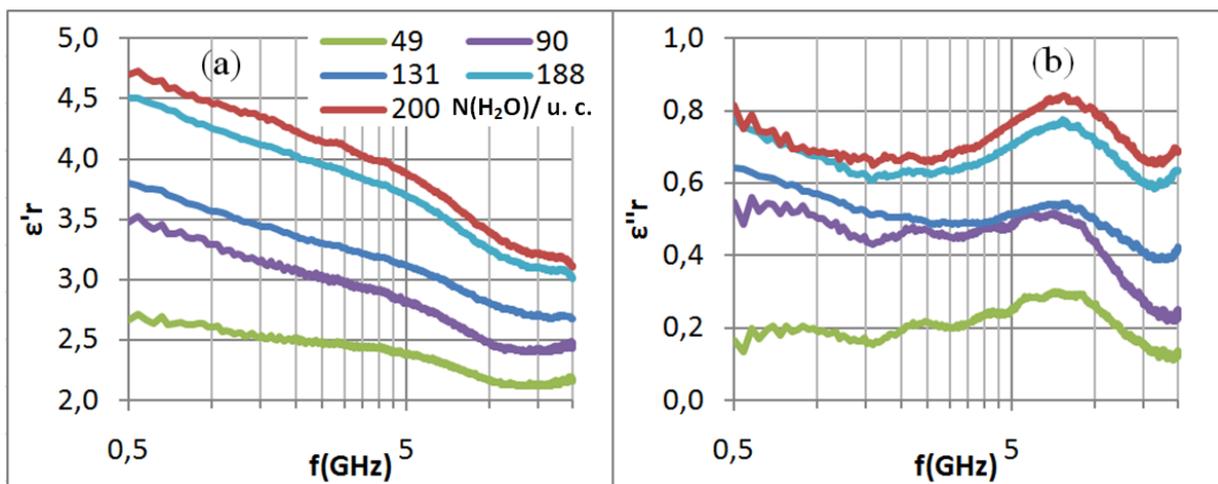
DAY (CBV712)



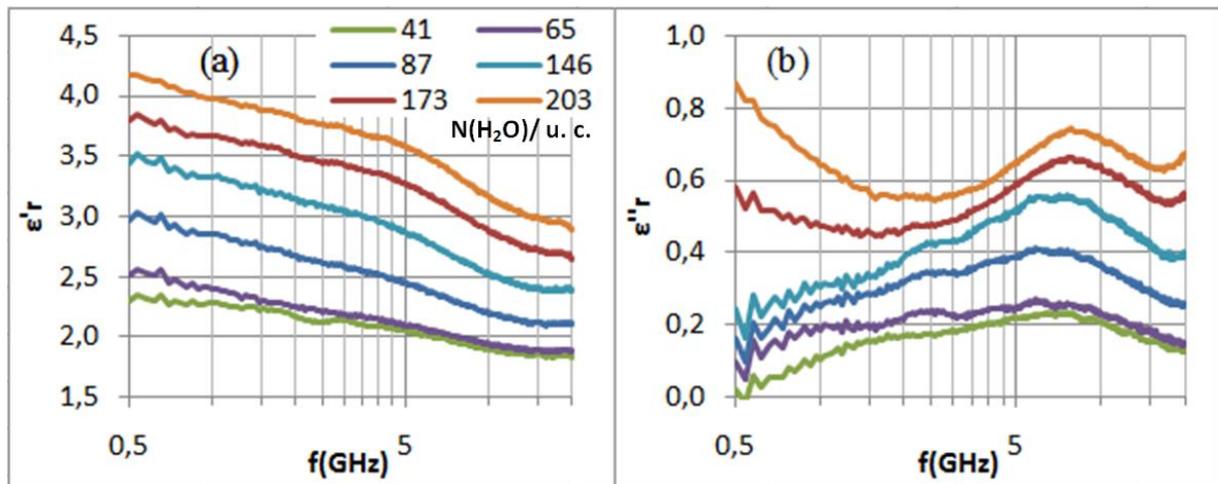
DAY (CBV760)



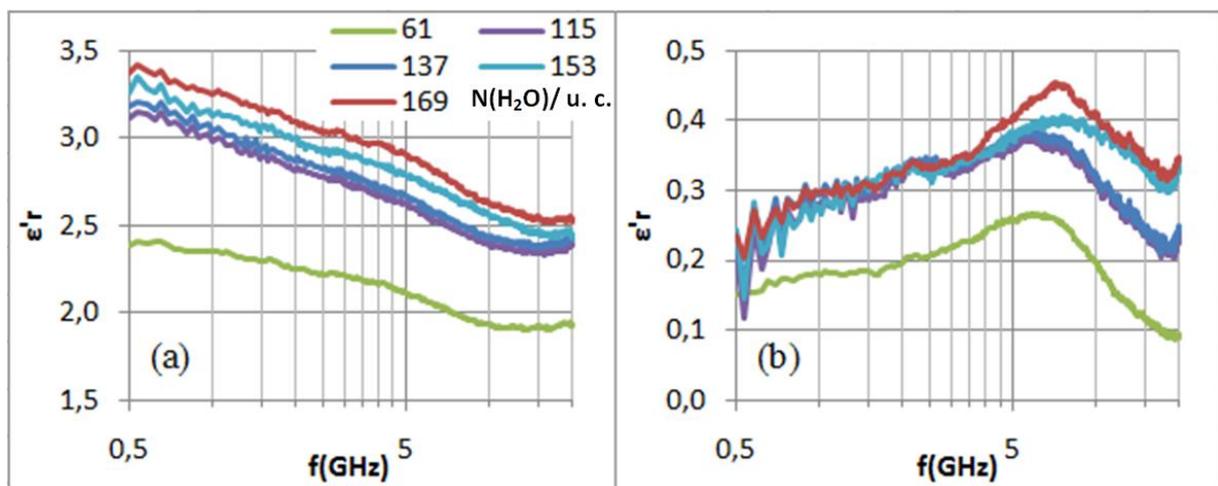
KX



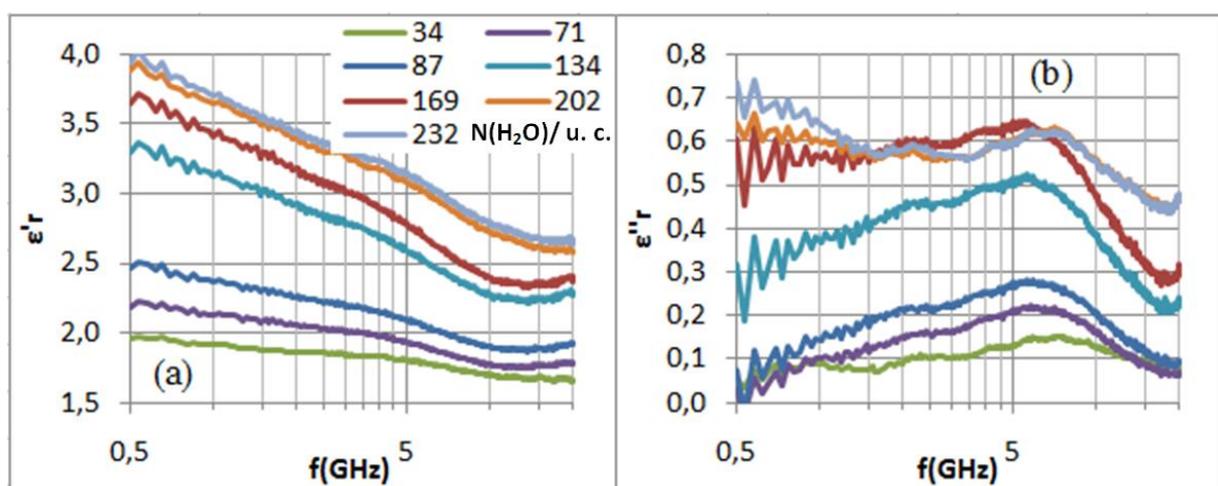
KY



LiX



LiY

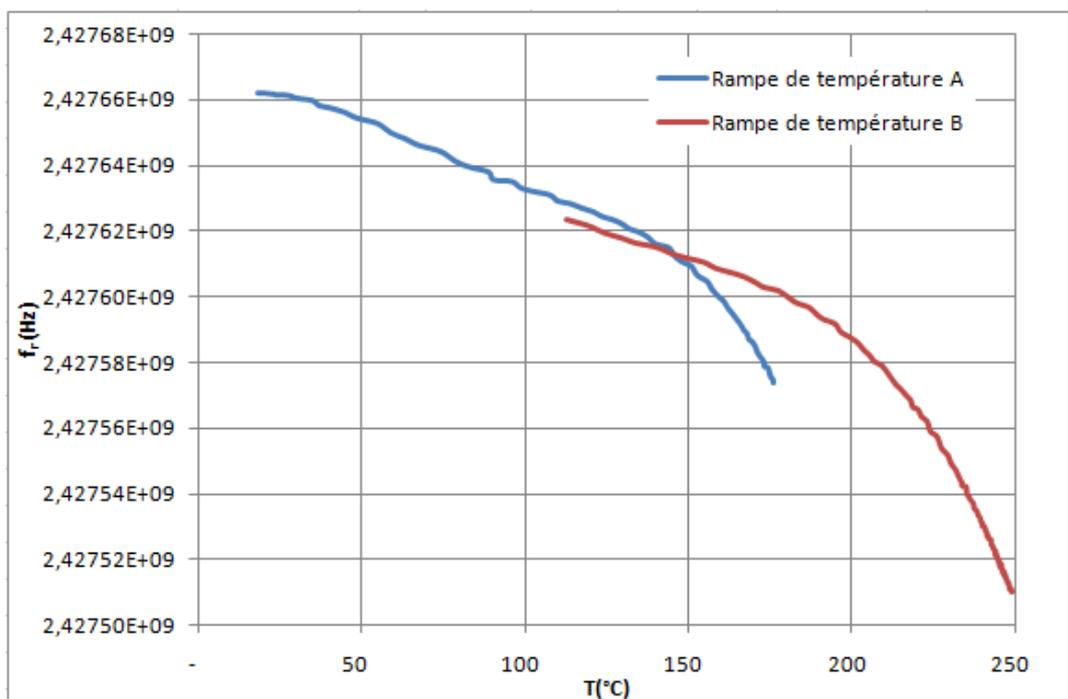


ANNEXE 2-4 : PARAMETRES OPTIMUMS DU MODELE DE DEBYE ETENDU

Zéolithes	H ₂ O/ u. c.	σ (S/m)	$\Delta\epsilon_2$	$\Delta\epsilon_1$	f_2 (GHz)	f_1 (GHz)	ϵ_∞
NaA	66	8,74.10 ⁻³	0,78	0,48	9,36	1,45	2,41
	94	8,98.10 ⁻³	0,93	0,52	9,23	1,42	2,40
	127	8,42.10 ⁻³	0,99	0,83	9,65	1,33	2,72
	167	8,98.10 ⁻³	1,20	1,08	9,04	1,25	2,89
	178	9,69.10 ⁻³	1,17	1,13	9,95	0,99	3,02
	201	1,35.10 ⁻²	1,50	1,14	9,36	1,45	3,16
NaK-LX	44	1,27.10 ⁻²	0,67	0,38	6,92	1,59	2,37
	81	1,46.10 ⁻²	0,72	0,49	6,92	1,59	2,55
	141	1,85.10 ⁻²	0,85	0,67	6,77	1,59	2,66
	199	2,49.10 ⁻²	1,21	0,60	6,92	1,59	2,99
	247	2,79.10 ⁻²	1,31	0,61	6,92	1,59	3,10
NaX	43	3,86.10 ⁻³	0,49	0,21	11,5	1,12	2,15
	82	2,06.10 ⁻³	0,37	0,17	10,5	1,57	2,16
	148	6,45.10 ⁻³	0,89	0,50	9,37	1,55	2,25
	199	1,12.10 ⁻²	1,16	0,58	8,71	1,59	2,34
	238	2,68.10 ⁻²	1,34	0,65	8,84	1,59	2,86
NaY	63	4,34.10 ⁻³	0,31	0,14	8,89	1,60	1,70
	93	5,25.10 ⁻³	0,42	0,21	8,84	1,60	1,84
	153	5,98.10 ⁻³	0,89	0,26	8,74	1,59	2,09
	173	1,66.10 ⁻²	1,05	0,24	8,80	1,59	2,10
	227	2,00.10 ⁻²	0,94	0,37	8,79	1,60	2,27
KX	49	1,56.10 ⁻³	0,45	0,19	7,00	0,79	2,07
	90	8,88.10 ⁻³	0,72	0,50	7,10	1,00	2,33
	131	1,15.10 ⁻²	0,88	0,50	8,31	0,95	2,58
	159	1,12.10 ⁻²	1,09	0,47	8,00	0,80	2,71
	188	1,23.10 ⁻²	1,31	0,60	8,64	0,85	2,90
	200	1,22.10 ⁻²	1,44	0,63	8,85	0,88	2,99
KY	65	?	0,44	0,24	6,92	1,07	1,84
	87	?	0,70	0,31	7,17	1,13	2,03
	146	1,85.10 ⁻³	1,01	0,28	7,59	1,01	2,27
	173	9,77.10 ⁻³	1,19	0,35	9,32	0,84	2,52
	203	1,89.10 ⁻²	1,32	0,32	9,60	0,80	2,75
LiX	61	?	0,48	0,14	4,34	0,76	1,87
	115	5,68.10 ⁻⁴	0,61	0,33	6,47	1,03	2,30
	137	1,02.10 ⁻³	0,65	0,36	6,30	0,80	2,34
	153	4,36.10 ⁻³	0,62	0,41	6,74	0,87	2,37
	169	4,15.10 ⁻³	0,67	0,33	6,48	0,97	2,44
LiY	71	?	0,40	?	4,32	?	1,73
	87	6,77.10 ⁻⁴	0,53	?	4,17	?	1,85
	134	2,58.10 ⁻³	0,94	0,28	4,54	0,94	2,18
	169	9,63.10 ⁻³	1,11	0,33	4,71	1,11	2,28
	202	1,47.10 ⁻²	0,97	0,45	8,56	0,97	2,51
	232	1,49.10 ⁻²	0,97	0,50	8,42	0,97	2,60
DAY cbv712	41	-	0,26	-	8,66	-	1,73
	66	-	0,31	-	9,95	-	1,79
	106	-	0,66	-	10,7	-	1,98
	142	-	1,09	-	12,2	-	2,21
DAY cbv760	43	-	0,36	0,14	9,89	1,04	1,56
	68	-	0,42	0,24	10,1	0,97	1,60
	80	-	0,66	0,29	10,6	0,99	1,77
	110	-	0,80	0,34	10,6	0,99	1,87

ANNEXE 2-5 : PERMITTIVITES RELATIVES A 2,45 GHz

INFLUENCE DE LA RAMPE DE TEMPERATURE SUR LA f_R



MESURE A 18°C

zéolithes	Domaine de validité xH ₂ O	$\epsilon'_{r,f}(xH_2O)$	$\epsilon''_{r,f}(xH_2O)$	Erreurs	
				ϵ'_r	ϵ''_r
NaA	0,03-0,22	$2,353 + 22,073x - 49,978x^2$	$0,0164 + 3,8568x$	0,086	0,012
NaX	0,03-0,28	$2,884 + 9,3951x$	$0,2263 + 0,0926x + 9,8795x^2$	0,154	0,028
NaY	0,02-0,24	$3,0071 - 4,517x + 133,6923x^2 - 300,211x^3$	$-0,0357 + 4,4587x - 25,8837x^2 + 91,9773x^3$	0,130	0,035
DAY_30	0,01-0,09	$2,540 - 2,4004x + 120,2205x^2$	$-0,0166 + 2,6137x$	0,072	0,005
DAY_100	0,01-0,04	$2,709 - 3,6111x$	$-0,0013 + 1,5x$	0,015	0,002

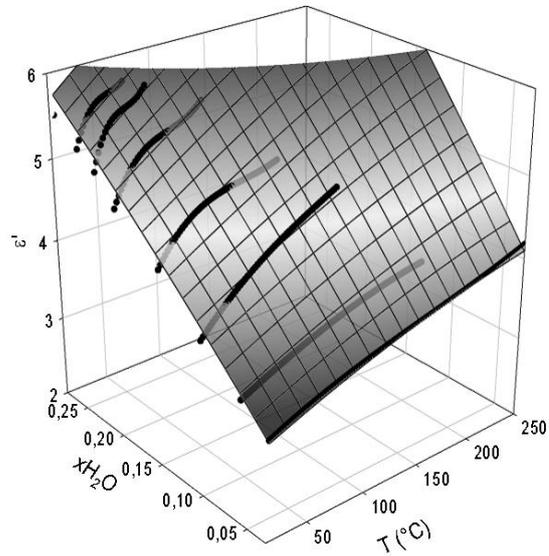
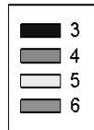
MESURE EN TEMPERATURE

zéolithes	xH ₂ O	$\epsilon'_{r,f}(T(^{\circ}C))$	$\epsilon''_{r,f}(T(^{\circ}C))$	Erreurs avec T	
				ϵ'_r	ϵ''_r
NaA (1g/cm ³)	0,03	$2,7213 + 0,0075T - 2.10^{-5}T^2 + 1.10^{-8}T^3$	$0,0685 + 0,00047T - 2.10^{-5}T^2 + 5.10^{-8}T^3$	0,026	0,009
	0,057	$3,0714 + 0,0134T - 9.10^{-5}T^2 + 3.10^{-7}T^3$	$0,203 + 0,001T + 1,6.10^{-6}T^2 + 2.10^{-8}T^3$	0,0285	0,007
	0,15	$3,7951 + 0,0281T - 3.10^{-4}T^2 + 1.10^{-6}T^3$	$0,6965 - 0,01T + 1.10^{-4}T^2 + 1.10^{-7}T^3$	0,021	0,008
	0,187	$3,7981 + 0,0375T - 1.10^{-4}T^2 - 1.10^{-6}T^3$	$0,398 + 0,027T - 7.10^{-4}T^2 + 5.10^{-6}T^3$	0,054	0,003
	0,211	4,68 à T=18°C	0,78 à T=18°C	-	-
NaX	0,03	$3,0707 + 0,0073T - 2.10^{-5}T^2 + 5.10^{-8}T^3$	$0,1887 + 3.10^{-3}T - 8.10^{-6}T^2 + 4.10^{-8}T^3$	0,045	0,025
	0,06	$3,3207 + 0,0071T - 9.10^{-6}T^2 - 2.10^{-8}T^3$	$0,2228 + 3.10^{-3}T - 7.10^{-6}T^2 + 5.10^{-8}T^3$	0,038	0,006
	0,104	$3,5021 + 0,019T - 9.10^{-5}T^2 + 2.10^{-7}T^3$	$0,2343 + 6.10^{-3}T - 4.10^{-5}T^2 + 2.10^{-7}T^3$	0,047	0,003
	0,152	$3,801 + 0,036T - 4.10^{-4}T^2 + 1.10^{-6}T^3$	$0,409 + 3.10^{-3}T + 5.10^{-6}T^2 + 8.10^{-8}T^3$	0,051	0,008
	0,204	$3,8444 + 0,066T - 9.10^{-4}T^2 + 5.10^{-6}T^3$	$0,952 - 2.10^{-2}T + 4.10^{-4}T^2 - 1.10^{-6}T^3$	0,042	0,008
	0,228	$3,6697 + 0,1259T - 2.10^{-3}T^2 + 2.10^{-5}T^3$	$1,1026 - 2.10^{-2}T + 4.10^{-4}T^2 - 2.10^{-6}T^3$	0,024	0,004
	0,25	$3,1976 + 0,151T - 3.10^{-4}T^2 + 2.10^{-5}T^3$	$1,1555 - 3.10^{-2}T + 7.10^{-4}T^2 - 4.10^{-6}T^3$	0,046	0,003
	0,28	5,51 à T=19°C	1,02 à T=19°C	-	-
NaY	0,022	$2,8227 + 0,005T - 3.10^{-5}T^2 + 8.10^{-8}T^3$	$0,0513 + 5.10^{-4}T - 3.10^{-6}T^2 + 1.10^{-8}T^3$	0,037	0,005
	0,042	$3,1059 + 0,0052T - 2.10^{-5}T^2 + 5.10^{-8}T^3$	$0,0949 + 1.10^{-3}T - 3.10^{-6}T^2 + 1.5.10^{-8}T^3$	0,017	0,002
	0,08	$3,0131 + 0,0147T - 1.10^{-4}T^2 + 4.10^{-7}T^3$	$0,1659 + 3.10^{-3}T - 2.10^{-5}T^2 + 1.10^{-7}T^3$	0,015	0,002
	0,154	$3,8497 + 0,0313T - 3.10^{-4}T^2 + 1.10^{-6}T^3$	$0,3731 + 4.10^{-4}T + 5.10^{-5}T^2 + 1.10^{-7}T^3$	0,043	0,007
	0,208	$4,7042 + 0,0257T - 4.10^{-4}T^2 + 3.10^{-6}T^3$	$0,6049 + 5.10^{-3}T + 4.10^{-4}T^2 + 1.10^{-7}T^3$	0,010	0,003
	0,24	5,47 à T=18°C	0,81 à T=18°C	-	-
DAY_30	0,01	$2,4699 + 0,0004T$	$0,0135 - 2.10^{-6}T$	0,042	0,008
	0,012	$2,52 + 0,0007T$	$0,0079 + 4,5.10^{-5}T$	0,019	0,001
	0,035	$2,4597 + 0,0041T - 2,05.10^{-5}T^2$	$0,0867 - 3.10^{-4}T$	0,012	0,001
	0,087	$3,088 + 0,0067T - 3.10^{-5}T^2$	$0,229 - 2.10^{-3}T + 1.10^{-5}T$	0,021	0,005
zéolithes	xtoluène	$\epsilon'_{r,f}(T(^{\circ}C))$	$\epsilon''_{r,f}(T(^{\circ}C))$	Erreurs avec T	
NaX 0,03H ₂ O	0,010	$3,12 + 0,0149T - 6.10^{-5}T^2 + 1.10^{-7}T^3$	$0,065 + 0,0067T - 3.10^{-5}T^2 + 1.10^{-7}T^3$	0,018	0,027
	0,13	$3,0233 + 0,0182T - 1.10^{-4}T^2 + 3.10^{-7}T^3$	$0,0255 + 0,0073T - 5.10^{-5}T^2 + 2.10^{-7}T^3$	0,044	0,018
	0,14	$3,1139 + 0,0186T - 1.10^{-4}T^2 - 4.10^{-7}T^3$	$0,064 + 0,0057T - 4.10^{-5}T^2 + 1.10^{-7}T^3$	0,055	0,006
	0,21	3,32 à T=18°C	0,08 à T=18°C	-	-

$$\varepsilon(NaX_{grain}) = f(T(^{\circ}C), x_{H_2O})$$

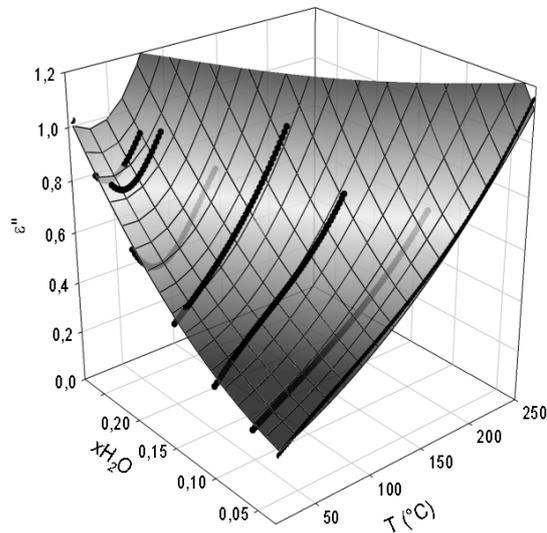
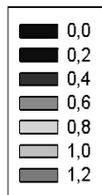
$$\varepsilon' r = e_0 + a \cdot T + b \cdot x_{H_2O} + c \cdot T^2 + d \cdot x_{H_2O}^2 + e \cdot (T \cdot x_{H_2O})$$

Rsqr 0,9842
 Standard Error of Estimate 0,0949
 Coefficients
 e0 2,7160
 a 0,0052
 b 11,3934
 c -7,2212E-006
 d -5,0393
 e 0,0275



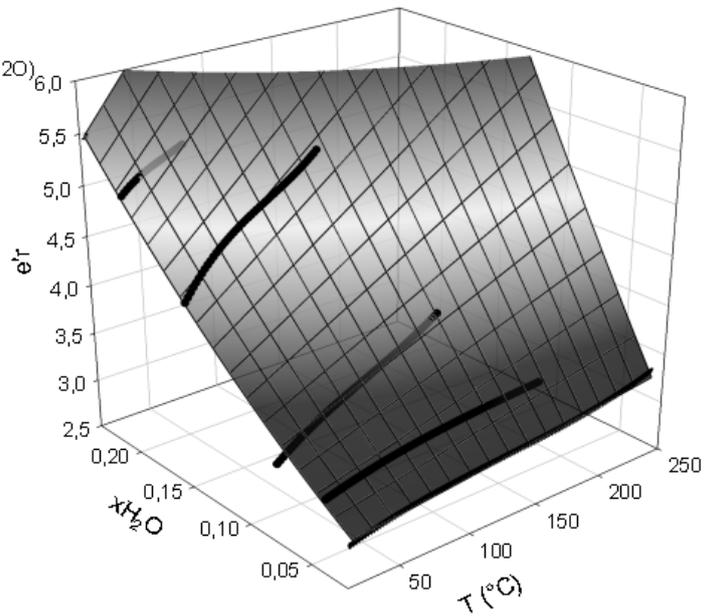
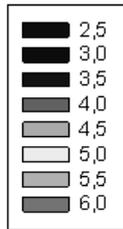
$$\varepsilon'' r = e_0 + a \cdot T + b \cdot x_{H_2O} + c \cdot T^2 + d \cdot x_{H_2O}^2 + e \cdot (T \cdot x_{H_2O}) + f \cdot T \cdot x_{H_2O}^2 + g \cdot (T \cdot x_{H_2O})^2$$

Rsqr 0,9662
 Standard Error of Estimate 0,0542
 Coefficient
 e0 0,2179
 a 0,0012
 b 0,3074
 c 7,3153E-006
 d 10,3355
 e 0,0103
 f -0,1528
 g 0,0013

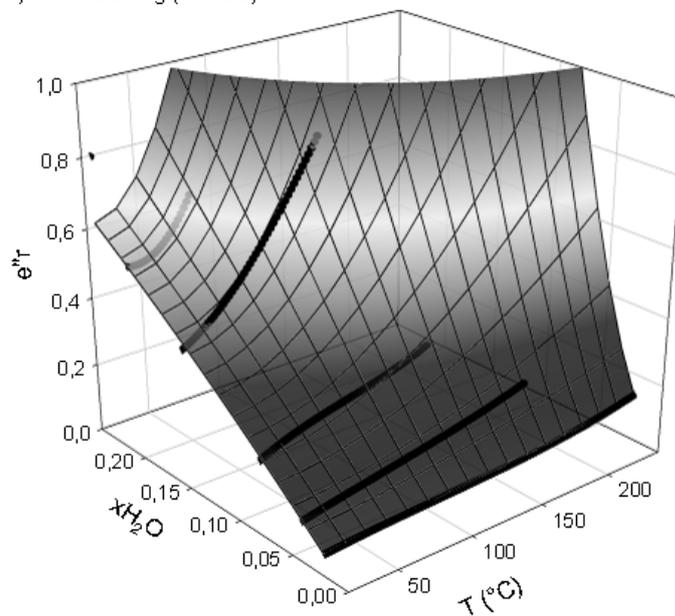
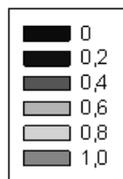


$$\varepsilon(\text{NaY}_{\text{grain}}) = f(T(^{\circ}\text{C}), x\text{H}_2\text{O})$$

Equation: User-Defined; e'
 $e' = e_0 + a \cdot T + b \cdot x\text{H}_2\text{O} + c \cdot T^2 + d \cdot x\text{H}_2\text{O}^2 + e \cdot (T \cdot x\text{H}_2\text{O})$
 Rsqr 0,9887
 Standard Error of Estimate 0,0810
 Coefficient
 e0 2,7918
 a -0,0003
 b 6,0176
 c 8,3148E-007
 d 15,8194
 e 0,0763



Equation: User-Defined; e''
 $e'' = e_0 + a \cdot T + b \cdot x\text{H}_2\text{O} + c \cdot T^2 + d \cdot x\text{H}_2\text{O}^2 + e \cdot (T \cdot x\text{H}_2\text{O}) + f \cdot T \cdot x\text{H}_2\text{O}^2 + g \cdot (T \cdot x\text{H}_2\text{O})^2$
 Rsqr 0,9905
 Standard Error of Estimate 0,0202
 Coefficient
 e0 -0,0069
 a 0,0002
 b 3,0264
 c -7,0888E-007
 d -0,8565
 e 0,0020
 f -0,0895
 g 0,0022

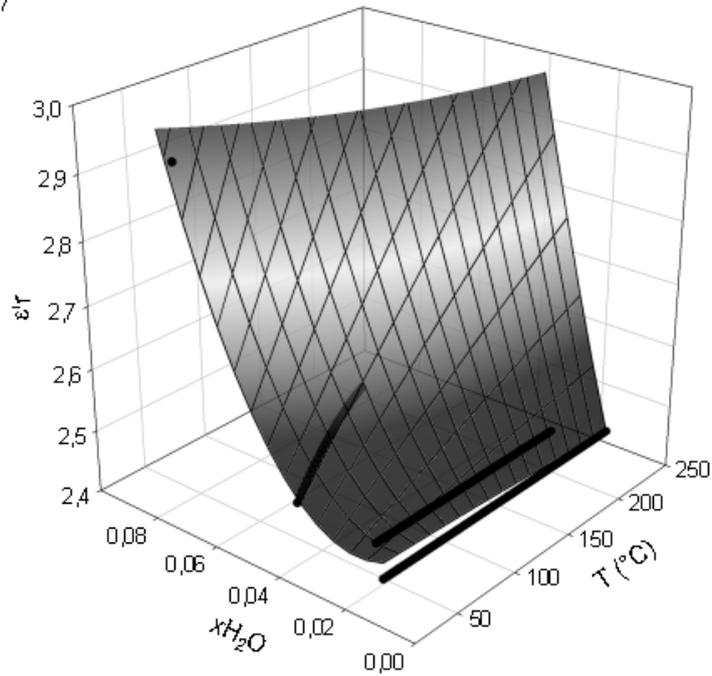


$$\varepsilon(DAY_{grain}) = f(T(^{\circ}C), xH_2O)$$

$$\varepsilon'r = e0 + a \cdot T + b \cdot xH_2O + c \cdot T^2 + d \cdot xH_2O^2 + e \cdot (T \cdot xH_2O)$$

Rsqr 0,9445
Standard Error of Estimate 0,0177

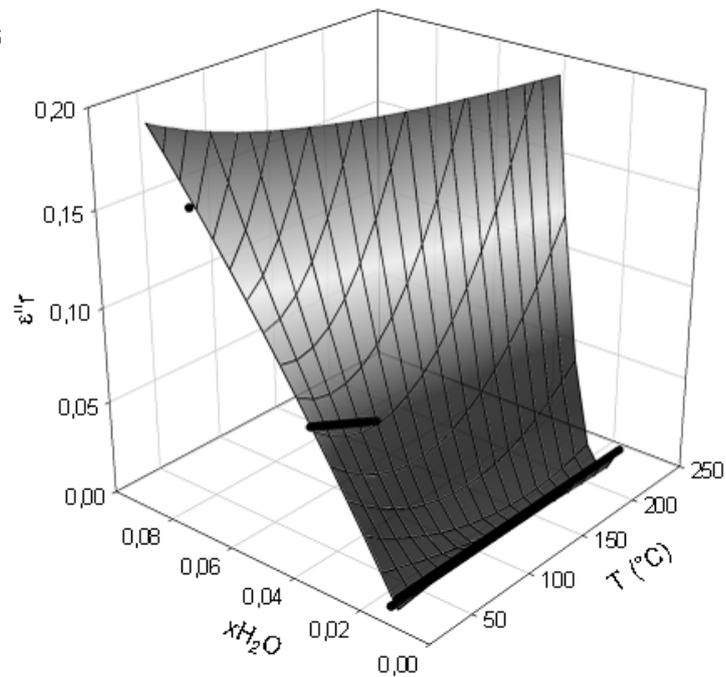
Coefficient
e0 2,5550
a -0,0012
b -7,5435
c -3,3740E-007
d 157,6535
e 0,1111



$$\varepsilon'r = e0 + a \cdot T + b \cdot xH_2O + c \cdot T^2 + d \cdot xH_2O^2 + e \cdot (T \cdot xH_2O) + f \cdot T \cdot xH_2O^2 + g \cdot (T \cdot xH_2O)^2$$

Rsqr 0,9956
Standard Error of Estimate 0,0026

Coefficient
e0 -0,0439
a 0,0011
b 5,3932
c -9,6288E-007
d -40,2835
e -0,1172
f 1,7336
g 0,0069

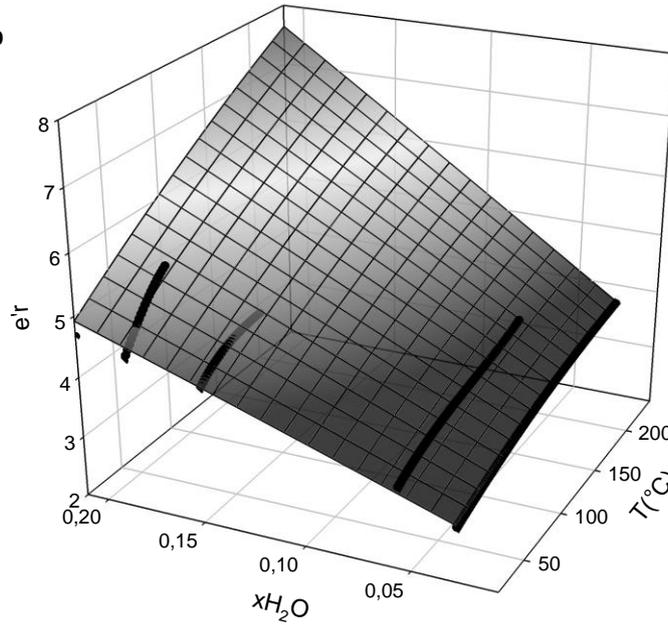
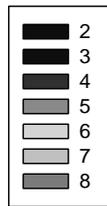


$$\varepsilon(NaA_{grain}) = f(T(^{\circ}C), xH_2O)$$

$$e'_r = e_0 + a \cdot T + b \cdot xH_2O + c \cdot T^2 + d \cdot xH_2O^2 + e \cdot (T \cdot xH_2O)$$

Rsqr 0,9913
Standard Error of Estimate 0,0779

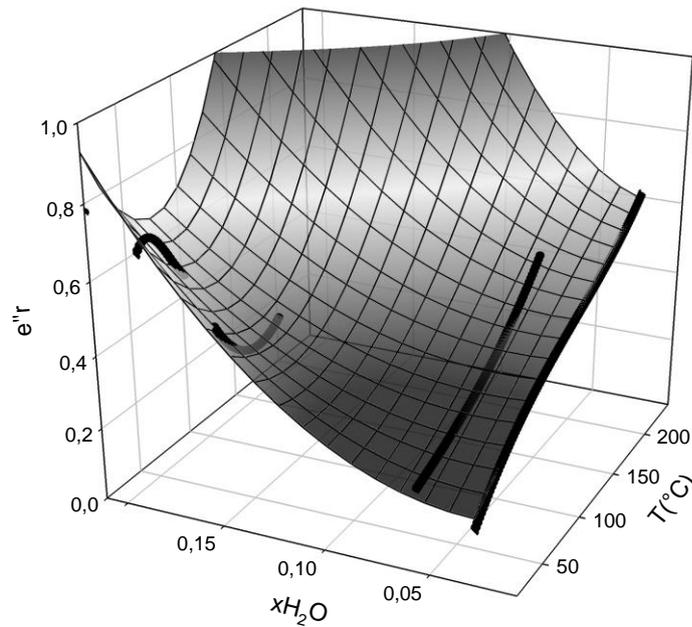
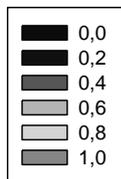
Coefficient
e0 2,5117
a 0,0046
b 10,5571
c -1,0040E-005
d -1,8099
e 0,0487



$$e''_r = e_0 + a \cdot T + b \cdot xH_2O + c \cdot T^2 + d \cdot xH_2O^2 + e \cdot (T \cdot xH_2O) + f \cdot T \cdot xH_2O^2 + g \cdot (T \cdot xH_2O)^2$$

Rsqr 0,9804
Standard Error of Estimate 0,0188

Coefficient
e0 0,1556
a 0,0026
b -1,3183
c -3,4843E-006
d 27,7345
e -0,0006
f -0,3165
g 0,0018



ANNEXES 3 : ADSORPTIONS SOUS MICRO-ONDES

ANNEXE 3-1 : MESURE DE CO₂ ADSORBE SUR UN ADSORBANT VIA SA DESORPTION

Au cours de l'adsorption compétitive du binaire CO₂/H₂O sur un adsorbant seules de faibles quantités de CO₂ sont adsorbées à la surface du solide. Ces faibles quantités ne peuvent être mesurées avec précision par différence de la masse totale adsorbée avec la masse d'eau adsorbée. Une mesure par désorption de celui-ci est donc envisagée,

PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE TEST

Dans l'objectif de vérifier l'exactitude des mesures par désorption de faibles quantités de CO₂, connues par pesée, sont adsorbées à la surface de notre solide. La balance employée donne des valeurs avec une précision de ±10 mg,

- le réacteur isolé, rempli du solide est pesée, verticalement, après sa déshydratation sous micro-onde (Pi=600W - Pabs=100w), attente de son refroidissement et re-pressurisation. La masse de solides vierges de tout absorbat est ainsi déterminée, à savoir NaY dans le cas présent,
- une adsorption d'un mélange CO₂:N₂ (2:50 g/h) est réalisé pendant une durée de 5 à 60 secondes,
- Le réacteur ainsi isolé est pesé, la masse de CO₂ adsorbée est ainsi déduite, Le CO₂ adsorbé est homogénéisé dans l'ensemble du lit par agitation du réacteur,
- Un débit de N₂ (50 g/h) pur est envoyé vers le réacteur pour assurer la désorption du CO₂ adsorbée. Une puissance micro-onde incidente de 600 W irradie le lit, jusqu'à l'obtention d'un maximum de concentration en CO₂ à la sortie du lit, la température du lit se situe alors entre 150 et 200 °C,
- Le réacteur isolé est de nouveau pesé après avoir été de nouveau re-pressurisé, on s'assure ainsi la désorption totale du CO₂ adsorbé précédemment,

RESULTATS

Une dizaine de tests a été effectuée, plus particulièrement pour des masses de CO₂ adsorbées comprises entre **9 et 230 mg** (tableau A-3)

Tableau A-3 Evaluation de la méthode de mesure

Test n°	0	1	2	3	4
Masse NaY (g)	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Masse CO ₂ adsorbée initialement (mg)	42	49	73	39	99
Masse perdue après désorption du CO ₂ (mg)	40	57	79	36	87
Différence absolue (masse adsorbée - masse perdue)	2	8	6	3	12
Moyenne des masses CO ₂ par pesée (mg)	41	53	76	37,5	93
Masse de CO ₂ adsorbée obtenue via par le capteur (mg)	36	48	70	30	87
Différence (capteur - pesée)	-5	-5	-6	-7,5	-6

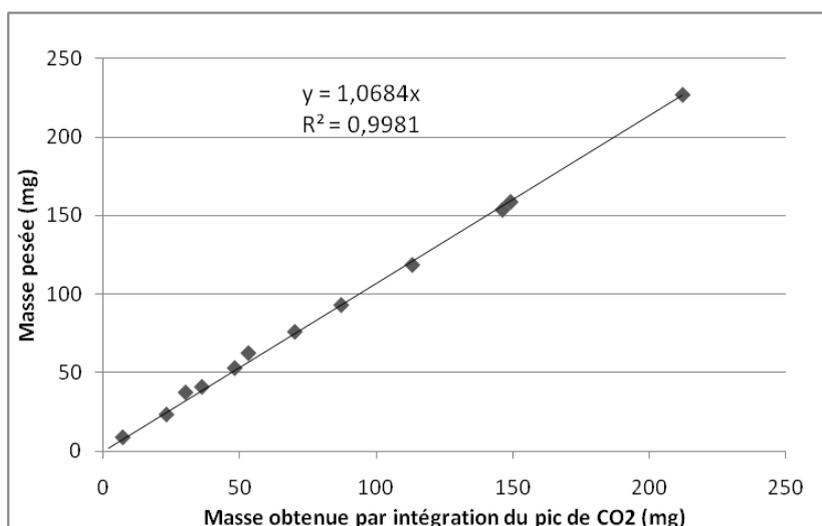
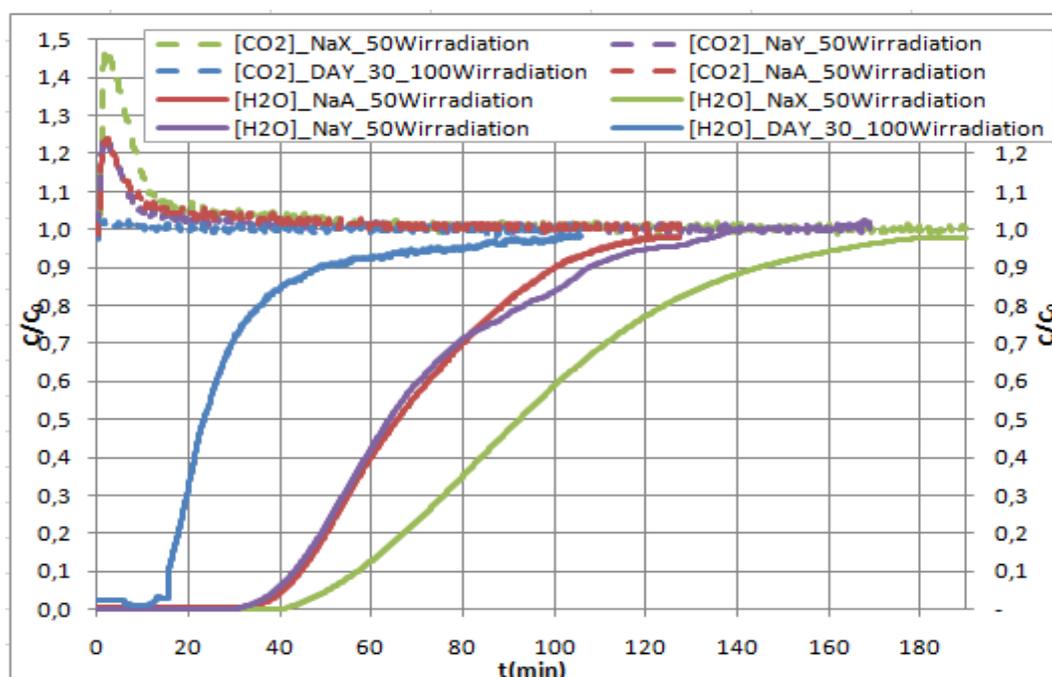


Figure A-4 Etalonnage de la méthode de mesure à l'aide de pesée

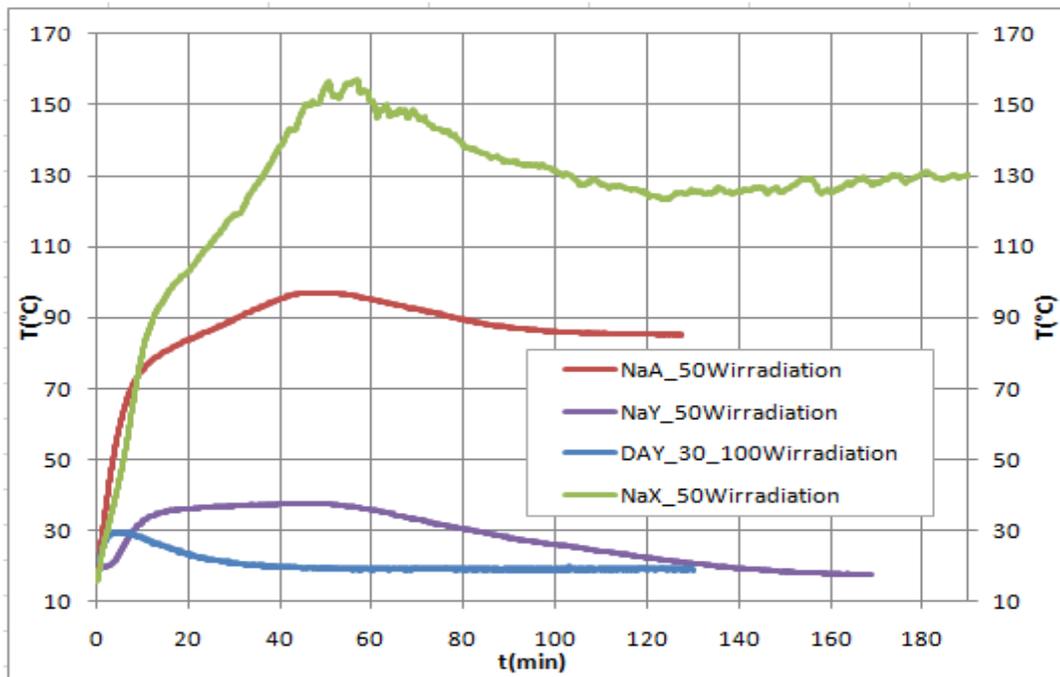
La moyenne des masses de CO₂ obtenues par pesée est valide avec un écart moyen constaté ± 5 mg, La mesure par intégration du pic de CO₂ désorbé est toujours inférieure à celle obtenue par pesée. Une relation linéaire relie les deux masses. L'écart moyen constaté entre la valeur obtenue par intégration du pic de désorption de CO₂ et celle par pesée est de ± 7 mg, L'utilisation d'un étalonnage permet de réduire cet écart à ± 2 mg (figure 12).

ANNEXE 3-2 : ADSORPTIONS EN LIT FIXE

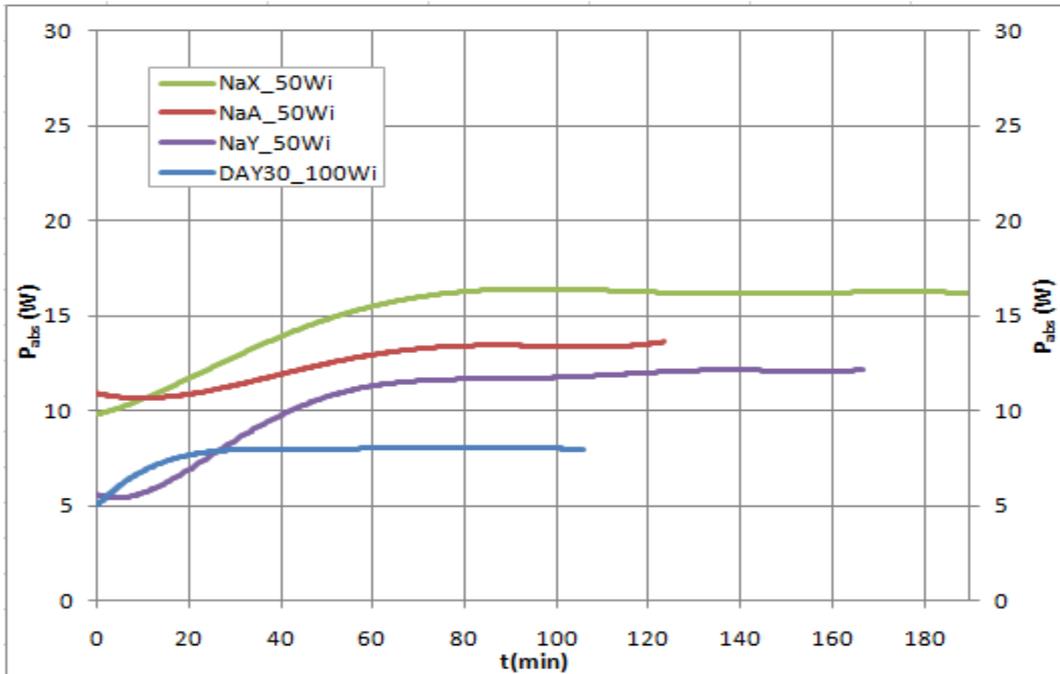
ADSORPTIONS (CO₂/H₂O) SUR NAA, NAX, NAY ($\approx 7\%/10200\text{PPM}_v$) ET DAY₃₀ ($\approx 7600\text{PPM}_v/3700\text{PPM}_v$) SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES_ EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SORTIE DU LIT



ADSORPTIONS (CO₂/H₂O) SUR NAA, NAX,NAY (≈7%/10200PPM_v) ET DAY₃₀ (≈7600PPM_v/3700PPM_v) SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES_ EVOLUTION DES TEMPERATURES AU CENTRE DU LIT.

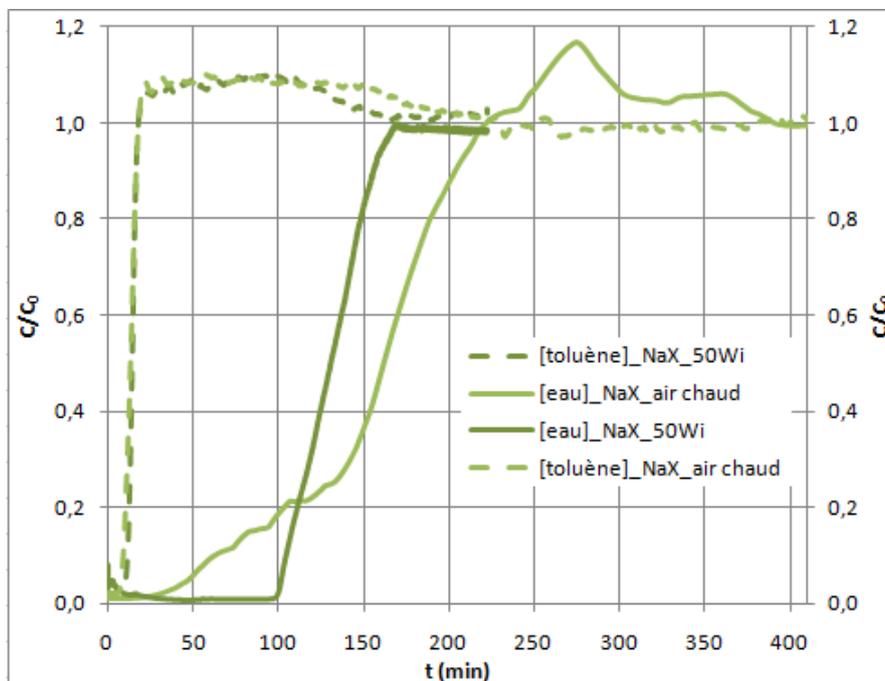


ADSORPTIONS (CO₂/H₂O) SUR NAA, NAX,NAY (≈7%/10200PPM_v) ET DAY₃₀ (≈7600PPM_v/3700PPM_v) SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES_ EVOLUTION DES PUISSANCES MICRO-ONDES ABSORBEES

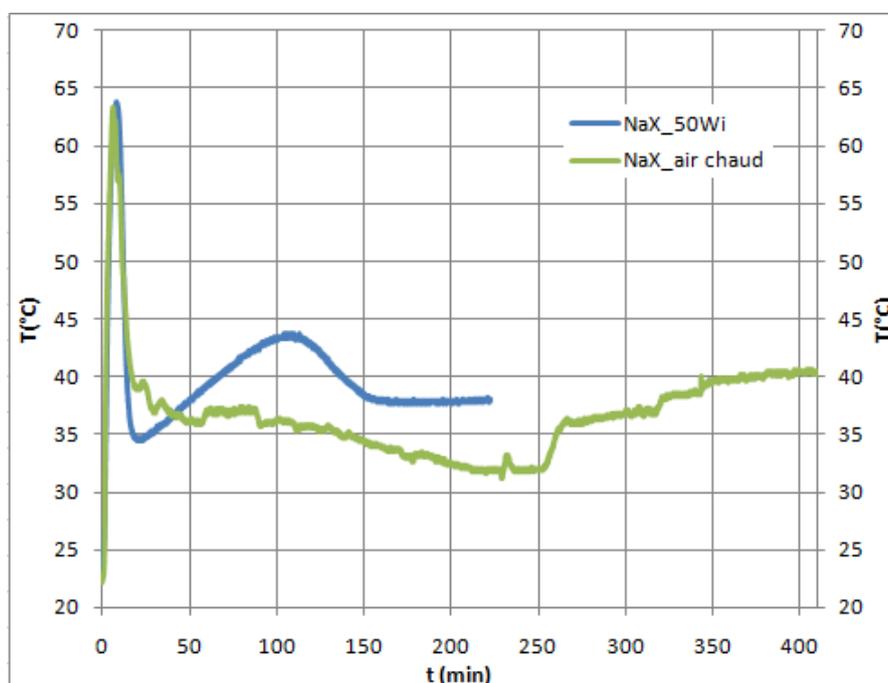


ANNEXE 3-3 : ADSORPTIONS TOLUENE/EAU SUR NaX, AVEC OU SANS IRRADIATION MICRO-ONDES

ADSORPTIONS (TOLUENE/H₂O) SUR DAY₃₀ (≈7600PPM_v /3700PPM_v) SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES 100W ET CHAUFFAGE THERMIQUE EQUIVALENT : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SORTIE DE LIT



ADSORPTIONS (TOLUENE/H₂O) SUR DAY₃₀ (≈7600PPM_v /3700PPM_v) SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES 100W ET CHAUFFAGE THERMIQUE EQUIVALENT : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE AU CENTRE DU LIT



ANNEXE 3-4 : ADSORPTIONS EN LIT FLUIDISEES

EQUILIBRES D'ADSORPTIONS ET SELECTIVITES CO₂/EAU SUR NAX, NAY ET DAY₃₀ SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES ET CHAUFFAGE THERMIQUE EQUIVALENT EN LIT FLUIDISE

Adsorbant		NaY		DAY ₃₀	
<i>Compositions de la phase gazeuse</i>	ppm_v H₂O_{in}	11300		10180	
	%_v CO_{2in}	6,2		6,5	
<i>Conditions de chauffage</i>		50Wi	Air chaud	100Wi	Air chaud
<i>Capacités d'adsorption</i>	$\frac{mgH_2O}{gAdsorbant} eq$	158	163	37	36
	$\frac{mgCO_2}{gAdsorbant} eq$	2	2	3	3
<i>Sélectivité $\alpha(CO_2/H_2O)$</i>		0,074	0,076	0,064	0,064
<i>Températures du lit</i>	°C	72	71,5	37,6	36,9

ANNEXES 4: MODÉLISATION MULTIPHYSIQUE

ANNEXE 4-1 : COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE CHALEUR

1. CONTRIBUTION STATIONNAIRE

1.1. CONDUCTIVITÉS THERMIQUES

Les données de notre système permettant le calcul des conductivités effectives sont référencées dans le tableau A-4.

Tableau A-4 Données relatives au calcul des conductivités dans le système étudié

Paramètres	Données numériques
Conductivité de la phase solide λ_{solide} (W/(m*K))	NaX billes [12] à 29 °C 0,13 ; 0,17 à 118°C ≈0,15 en moyenne
Conductivité de la phase fluide λ_{gaz} (W/(m*K))	N ₂ à 20 °C : 0,0254
Porosité intergranulaire ε	0,4
Vitesse de déplacement du gaz en fût vide v (m/s)	0,067
Diamètre de particule d_p (m)	0,0006
Diamètre interne de colonne D_i (m)	0,03
$\mu(N_2)$ (Pa. s) à 20°C	0,0000176
$\rho(N_2)$ (kg/ m ³) à 20°C	1,200
$Cp(N_2)$ (J/ (kg*K)) à 20°C	1042
$Re_p = \frac{\rho_g v d_p}{\mu_g}$	2,76 (T=293 K) – 4,64 (T=493 K)
$Pe_h = \frac{v d_p \rho_g Cp_g}{\lambda_g}$	1,99
$Nu = \frac{h_p d_p}{\lambda_g}$	2
$(Bi)_h = \frac{Nu}{6} \times \frac{\lambda_{gaz}}{\lambda_{solide}}$	0,1

Les valeurs de conductivités stationnaires effectives relatives aux phénomènes de conduction évaluées par ces différents modèles sont référencées dans le tableau A-5.

Tableau A-5 Evaluation de la conductivité thermique effective: contributions stationnaires des conductivités

Modèles	Conductivités λ_{e_0c} (W/(m*K)) calculées
Deissler et Boegli [1]	$\lambda_{e_0c}^{min} = 0,0488$ $\lambda_{e_0c}^{max} = 0,0973$ $\lambda_{e_0c}^{moyen} = 0,0731$
Schunlder et Zehner [2]	0,0682
Hsu et al, 1994 [3]	0,0699
Krupiczka [4]	0,0639
Valeur moyenne	0,0688 ±0,0038

Sachant que l'incertitude des mesures de conductivités thermiques effectuées [12] est donnée à 20% sur les solides de faibles conductivités, c'est-à-dire en moyenne de 0,01 (W/ (m*K)) sur les mesures de conductivités effectives, l'ensemble des modèles donnent des valeurs identiques. La corrélation de Schunlder et Zehner [2] améliorée par Hsu et al, (1994) [3] sera employée.

1.2. RAYONNEMENT THERMIQUE INTERGRANULAIRE

Les facteurs d'échanges ont été calculés dans le cas de différents modèles (tableau A-6), et par suite la contribution à la conductivité effective du rayonnement.

Tableau A-6 Evaluation de la conductivité thermique effective : contributions du rayonnement

Références	Equations du modèle	FE ou FE*	$\lambda_{e,0,r}$ (W/(m*K))	
			T=293 K	T=500 K
Wakao et Wato, 1963	$F_E = \frac{2}{\left(\frac{2}{\epsilon_r} - 0,264\right)}$	1,0085	0,0035	0,0172
Argo et Smith, 1957	$F_E = \frac{1}{\left(\frac{2}{\epsilon_r} - 1\right)}$	0,8018	0,0027	0,0136
Kasperek et Vortmeyer, 1976	$F_E = \frac{\epsilon_r + B_r}{1 - B_r}$ Avec $B_r = 0,149909 - 0,24791\epsilon_r + 0,290799\epsilon_r^2 + 0,20081\epsilon_r^3 + 0,0651042\epsilon_r^4$ pour $\epsilon=0,4$	1,8724	0,0064	0,0319
Vortmeyer, 1978	$F_E = \frac{\epsilon_r(1 - B_r) + 2B_r}{2(1 - B_r) - \epsilon_r(1 - B_r)}$	1,7384	0,0060	0,0296
Singh et Kiavany, 1994	$F_E^* = a_1\epsilon_r \tan^{-1}\left(a_2 \frac{(\lambda_s/4d_p\sigma_B d_p T^3)^{a_3}}{\epsilon_r}\right) + a_4$ pour $\epsilon=0,476$ (empilement cubique simple) $a_1 = 0,5756$ $a_2 = 1,5353$ $a_3 = 0,8011$ $a_4 = 0,1843$	0,9746 à 293 K 0,9372 à 500K	0,0033	0,0166
<i>Valeur moyenne</i>			0,0044±0,0017	0,0218±0,0083

Les résultats sont assez dispersés et varient du simple au double selon les auteurs. La température est l'effet prépondérant dans l'évolution de la contribution du rayonnement sur la conductivité thermique effective du milieu. La corrélation plus récente de Singh (1994) faisant intervenir la conductivité thermique du solide dans le calcul du facteur d'échange ne peut être appliquée, car un empilement cubique y est considéré, limitant les surfaces de contact entre sphères. La corrélation de Vortmeyer 1978, est donnée pour une porosité de lit de 0,4 ce qui correspond bien avec celle mesurée dans notre système sera utilisée.

2. CONTRIBUTION DYNAMIQUE

L'évaluation des contributions axiales et radiales est effectuée dans le tableau A-7.

Tableau A-7 Evaluation des contributions dynamique à la conductivité thermique effective

Direction de la contribution	Formulation	$\lambda_{e,t}$ (W/(m*K)) T=293 K
Radiale	$K_r = 8 \left[2 - \left(1 - 2 \frac{d_p}{D} \right)^2 \right]$	0,0005
Axiale	$K_{ax} = 2$	0,0020

Aux faibles Reynolds le régime du flux de chaleur est essentiellement conductif, en témoigne les modestes contributions évaluées tableau A-8. La contribution dynamique radiale introduite par le courant gazeux est négligeable comparativement à la contribution stationnaire.

Tableau A-8 Niveaux des différentes contributions à la conductivité effective

Termes de contribution	Estimations (W/ (m*K))
$\lambda_{e o c}$	0,0699
$\lambda_{e o r}$	0,0060 – 0,0296
$\lambda_{e t a x}$	0,0020
$\lambda_{e t r a d}$	0,0005

ANNEXE 4-2 : DONNEES UTILISEES : MODELE DE CHAUFFAGE STATIQUE

CONSTANTES

Nom	Valeur	Description
CpHl	4180 [J/kg/K]	Capacité calorifique de l'eau à l'état liquide 20°C
Cpz	0.92 [kJ/kg/K]	Capacité calorifique d'une zéolithe NaX
Rg	8.314 [J/(mol*K)]	Constante des gaz parfait
Poro_i	(Rhograin-Rholit1)/Rhograin	Vide intergranulaire
Poro_g	(Rhocristaux-Rhograin)/Rhocristaux	Macroporosité des grains
Poro	Poro_i+(1-Poro_i)*Poro_g	Macroporosité et vide intergranulaire du lit
Mw3	0.018[kg/mol]	Masse molaire de l'eau
Mw2	28 [g/mol]	Masse molaire de l'azote
Rhograin	1126 [kg/m^3]	Masse volumique d'un grain de zéolithe NaX
Rhocristaux	1725 [kg/m^3]	Masse volumique d'un cristal de zéolithe NaX
msolidesec	12.0 [g]	Masse de solide composant le lit de zéolithes
Rholit1	msolidesec/Vcolonne	Masse volumique du lit d'adsorbant
Text_0	273.15+18 [K]	Température extérieure
Tinit	273.15+21[K]	Température initiale
qH	30 [mg/g]	Masse d'eau résiduelle dans le lit de zéolithes
Len	0.03 [m]	Hauteur du lit de zéolithe
Rp	0.315 [mm]	Rayon des billes de zéolithes
Dp	2*Rp	Diamètre des billes de zéolithes
R1	0.010 [m]	Rayon interne du réacteur
sect	pi*R1^2	Section interne du réacteur
Vcolonne	Len*sect	Volume du réacteur
ep	0.002 [mm]	Epaisseur des parois
Pi	98 [W]	Puissance micro-ondes incidente
mH	msolidesec*qH	Masse d'eau adsorbée initialement
Pres	1e5 [Pa]	Pression atmosphérique
Lrct	20 [cm]	Hauteur totale du réacteur
Em	0.89 [1]	Emissivité de la zéolithe

EXPRESSIONS

Nom	Valeur	Description
Vm	$Rg \cdot T / Pres$	Volume molaire gaz parfait
Rho	$Mw2 \cdot CgTh$	Masse volumique de la phase gazeuse
CgTh	$Pres / Rg / T$	Concentration molaire dans la phase gazeuse
CpNg	$(1.08E-05 [J / (mol \cdot K^3)] \cdot T^2 - 6.51E-03 [J / (mol \cdot K^2)] \cdot T + 3.02E+01 [J / (mol \cdot K)]) / Mw2$	Capacité calorifique de l'azote
Qacc_solide	$(1 - Poro_i) \cdot Rholit1 \cdot Cpz \cdot Tt$	Quantité de chaleur accumulée par unité de volume dans le solide
Qacc_ads	$(mH \cdot CpHI) \cdot Tt / Vcolonne$	Quantité de chaleur accumulée par unité de volume dans l'adsorbat
Errg	$5.1921E-08 \cdot (T - 273.15)^3 [1/K^3] - 2.4405E-05 \cdot (T - 273.15)^2 [1/K^2] + 7.3155E-03 \cdot (T - 273.15) [1/K] + 3.0707E+00$	Permittivité de grain de NaX 3% eau – partie réelle
Erig	$3.9234E-08 \cdot (T - 273.15)^3 [1/K^3] - 7.7983E-06 \cdot (T - 273.15)^2 [1/K^2] + 3.3232E-03 \cdot (T - 273.15) [1/K] + 1.8866E-01$	Permittivité de grain de NaX 3% eau – partie imaginaire
Err	$Errg \cdot (1 - Poro_i) + Poro_i$	Permittivité de lit de NaX 3% eau – partie réelle
Eri	$Erig \cdot (1 - Poro_i)$	Permittivité de lit de NaX 3% eau – partie imaginaire
Errr	$Err - j \cdot Eri$	Permittivité de lit de NaX 3% eau
hvert	$1.42 \cdot ((T - Text_0) / Lrct)^{1/4} [W / (m^2 \cdot K)]$	Coefficient de perte thermique par convection à la paroi externe (convection naturelle)
kTNaX	$(1126 / 1280) \cdot (0.0004 [W / (m \cdot K^2)] \cdot T + 0.0026 [W / (m \cdot K)])$	Conductivité thermique de grain de NaX sèche
kTN	$6.15E-05 [W / (m \cdot K^2)] \cdot T + 7.49E-03 [W / (m \cdot K)]$	Conductivité thermique de l'azote
kTecc	$(1 - (1 - Poro_i)^{1/2}) + kTeccc$	
kTeccc	$((2 \cdot (1 - Poro_i)^{1/2} / (1 - A \cdot B))) \cdot kTeccccc$	
kTeccccc	$((((1 - A) \cdot B) / (1 - A \cdot B)^2) \cdot \log(1 / (A \cdot B)) - ((B + 1) / 2) - ((B - 1) / (1 - A \cdot B)))$	
A	$kTN / kTNaX$	
B	$1.364 \cdot ((1 - Poro_i) / (Poro_i)^{1.055})$	Hsu et al, 1994
Fe	$(Em \cdot (1 - Br) + 2 \cdot Br) / (2 \cdot (1 - Br) - Em \cdot (1 - Br))$	Vortmeyer, 1978
Br	$0.149909 - 0.24791 \cdot Em + 0.290799 \cdot Em^2 + 0.20081 \cdot Em^3 + 0.0651042 \cdot Em^4$	Vortmeyer, 1978
kTer	$4 \cdot Fe \cdot \sigma_{htgh} \cdot Dp \cdot T^3$	Vortmeyer, 1978
kTec	$kTN \cdot kTecc$	Conductivité thermique effective stationnaire
kT	$kTec + kTer$	Conductivité thermique effective + rayonnement

**ANNEXE 4-3 : DONNEES ADDITIONNELLES UTILISEES DANS LE MODELE 2 : CHAUFFAGE
AVEC BALAYAGE D'AZOTE**

CONSTANTES

Nom	Valeur	Description
QmN	200.42 [g/h]	Débit massique du courant d'azote
CpHl	4180 [J/kg/K]	Capacité calorifique de l'eau à l'état liquide 20°C
Rhograin	1126 [kg/m ³]	Masse volumique d'un grain de zéolithe NaX
Rhocristaux	1725 [kg/m ³]	Masse volumique d'un cristal de zéolithe NaX
msolidesecc	12.5 [g]	Masse de solide composant le lit de zéolithes
Dp	2*Rp	Diamètre des billes de zéolithes
R1	0.0145 [m]	Rayon interne du réacteur
sect	pi*R1 ²	Section interne du réacteur
Vcolonne	Len*sect	Volume du réacteur
diame	diam+2*ep	Diamètre externe du réacteur
diam	R1*2	Diamètre interne du réacteur
dIm	(diame-diam)/(log(diame/diam))	Moyenne log des diamètres interne et externe
Porofritte	0.30 [1]	Porosité du fritté en verre
kTverre	1.38 [W/(m*K)]	Conductivité thermique du verre à 20°C
Pi	38 [W]	Puissance micro-ondes incidente
mH	msolidesecc*qH	Masse d'eau adsorbée initialement
Pres	1e5 [Pa]	Pression atmosphérique
X2	1 [1]	Fraction molaire d'azote dans la phase gazeuse
Lrct	30 [cm]	Hauteur totale du réacteur
Rhofritte	1570 [kg/m ³]	Masse volumique du fritté
E1	Dp ² *(Poroi) ³	
E2	150*(1-Poroi) ² *Visco	
Erg	E1/E2	
Ergfritte	(Dp ² *(Porofritte) ³)/(150*(1-Porofritte) ² *Visco)	
Visco	1.75E-5 [Pa*s]	Viscosité dynamique de la phase fluid

EXPRESSIONS

Nom	Valeur	Description
Vm	Rg*T/Pres	Volume molaire gaz parfait
QnN	QmN/Mw2	Débit molaire d'azote
QvN	Vm*QnN	Débit volumique d'azote
Qv	QvN	Débit volumique total
v	(QvN)/sect	Vitesse superficielle du fluide à l'entrée du réacteur
Rho	(X2*Mw2)*CgTh	Masse volumique de la phase gazeuse
Qn	QnN	Débit molaire gazeux total
QmS	Qv*Rho/(sect)	Débit massique gazeux total
Qacc_fritte	Rhofritte*703[J/(kg*K)]*Tt	Chaleur accumulée dans le fritté par unité de volume
Errg	5.1921E-08*(T-273.15) ³ [1/K ³] - 2.4405E-05*(T-	Permittivité de grain de NaX 3% eau –

	$273.15)^2[1/K^2] + 7.3155E-03*(T-273.15)[1/K] + 3.0707E+00$	partie réelle
Erig	$3.9234E-08*(T-273.15)^3[1/K^3] - 7.7983E-06*(T-273.15)^2[1/K^2] + 3.3232E-03*(T-273.15)[1/K] + 1.8866E-01$	Permittivité de grain de NaX 3% eau – partie imaginaire
Err	$Errg*(1-Poro_i)+Poro_i$	Permittivité de lit de NaX 3% eau – partie réelle
Eri	$Erig*(1-Poro_i)$	Permittivité de lit de NaX 3% eau – partie imaginaire
Errr	$Err-j*Eri$	Permittivité de lit de NaX 3% eau
hi	$(kTN*0.813*Re^{(0.19)}*exp(-6*Dp/diam)/diam)+0.001 [W/(m^2*K)]$	Coefficient de perte thermique par convection à la paroi interne
hinv	$((1/(diam*hi))+1/(diame*hvert))+ep/(kTverre*diam)))*diam$	
hw	$1/hinv$	Coefficient de perte thermique global à la paroi du réacteur
Pr	$CpNg*Visco/(kTN)$	Nombre de Prandt
Re	$(Rho*v*Dp)/Visco$	Nombre Reynolds
Nu	$2+1.1*(Pr)^{(1/3)}*(Re)^{(0.6)}$	Nombre de Nusselt
kTe_t_r	$kTN*PeH/Kr$	Contribution dynamique radiale à la conductivité
PeH	$w_chdl*Rho*Dp*CpNg/kTN$	Nombre de Peclet thermique
Kr	$8*(2-(1-2*Dp/diam)^2)$	
Kax	$2[1]$	
kTe_t_ax	$kTN*PeH/Kax$	Contribution dynamique axiale à la conductivité
kTe_ax	$kT+kTe_t_ax$	Conductivité thermique effective axiale
kTe_r	$kT+kTe_t_r$	Conductivité thermique effective radiale

ANNEXE 4-4 : ESTIMATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE

Dans le cas de notre système d'étude, à savoir, l'adsorption-désorption sous irradiation micro-ondes et balayage d'azote de zéolithes faujasites saturées en eau ou toluène, la plus couramment étudiée des zéolithes est la NaX mise en forme de billes. L'estimation des différents coefficients de transfert de matière est présentée ci-après. Préalablement au procédé de désorption sous micro-ondes, les adsorbants auront été saturés en adsorbats. La désorption s'opère par suite avec les mêmes conditions de courant gazeux que dans le cas de chauffage seul, les conditions opératoires sont reportées dans le tableau A-4.

Tableau A-9 Conditions opératoires du système

Courant gazeux d'azote : $QN_2 = 200 \text{ g/h}$
Rayon des particules : $R_p = 0,6 \text{ mm}$
Hauteur du lit d'adsorbant : $H = 3 \text{ cm}$
Diamètre du lit d'adsorbant : $D_{rct} = 3 \text{ cm}$
Porosité intergranulaire : $\varepsilon_{lit} \approx 0,4$
Macro(et meso)porosité des particules : $\varepsilon_a \approx 0,35$
$r_{pore} : r_p \approx 0,5 \text{ }\mu\text{m}$
Rayon d'un cristal de zéolithe : $R_c \approx 0,5 \text{ }\mu\text{m}$

Le calcul des différents nombres adimensionnels caractéristiques ainsi que la tortuosité des grains sont disponibles tableau A-5. Ils permettent la détermination des termes de diffusion moléculaire et de diffusion de Knudsen pour chaque espèce tableau A-6. Le régime de diffusion dans les macropores peut ainsi être déterminé.

Tableau A-10 Nombres adimensionnels caractéristiques et tortuosité

Nombres caractéristiques	N_2 -eau	N_2 -toluène
τ	3,83 [14]	
$Re_p = \frac{\rho_{gaz} v 2R_p}{\mu_{gaz}}$	2,76 – 4,64	
$Sc = \frac{\mu_{gaz}}{\rho_{gaz} D_m}$	0,59	1,96
$3 < Re_p < 10^4$	3,70 – 4,32	4,53 – 5,45
$Sh = 2 + 1,1 \times Sc^{1/3} \times Re_p^{0,6}$		

Tableau A-11 Diffusions moléculaire et de Knudsen à T=298 K

Coefficients de diffusion	N_2 -eau	N_2 -toluène
$D_m (\text{cm}^2/\text{s})$	0,246 [13]	0,075 [13]
$D_k (\text{cm}^2/\text{s})$	1,97	0,87

On remarquera dans le tableau A-6 un rapport de 8 à 11 entre les valeurs de diffusion de Knudsen et moléculaire. Le régime n'est pas limité par un régime de Knudsen mais par la diffusion moléculaire. Les nombres adimensionnels caractéristiques de nos systèmes permettent par suite d'estimer à l'aide des corrélations de Wakao et de la définition du nombre de Sherwood les coefficients de dispersion axiale D_L et de film k_{pi} .

Tableau A-12 Dispersion axiale et diffusion dans le film à T=298 K

Coefficients de transport	N ₂ -eau	N ₂ -toluène
$\frac{D_m Sh}{2 \times R_p} = k_p$ (cm/s)	14,48 – 16.90	5,39 – 6.48
D_L (cm ² /s)	12,83	4,26

Il convient de rapporter ces différents coefficients de transferts de matière aux grandeurs caractéristiques telles que le diamètre des grains et longueur du réacteur pour juger de leur caractère limitant. Le dernier des coefficients de diffusion à déterminer est le terme de diffusion microporeuse D_c (cm²/s) qui représente la diffusion dans le cristal de zéolithe. Seule des données expérimentales sont disponibles. Quelques données présentes dans la littérature sont présentées dans le tableau A-7.

Tableau A-13 Diffusions microporeuse (m²/s) mesurées pour dans la littérature différents couples adsorbat/adsorbants

Source	Adsorbat/ adsorbant	T (K)	D_c (m ² /s)
Ruthven, 1993	Benzène/ NaX	600	$6,00 \cdot 10^{-11}$
	p-xylène/ NaX	600	$4,00 \cdot 10^{-12}$
Bourdin, 1996	Eau/ NaX	?	$>10^{-11}$
Onyestyak et al, 1995	Isobutante/ NaX	423	$4,00 \cdot 10^{-14}$

Dans le cas des mélanges toluène-azote et eau-azote une valeur de diffusion microporeuse peut être estimée au environ de 10^{-11} m²/s. Cette valeur n'est qu'un ordre de grandeur, celle-ci variant de manière importante avec la température. La comparaison des différentes grandeurs caractéristiques est effectuée dans le tableau A-8.

Tableau A-14 Importance relative des différents coefficients de transport de matière

	Grandeurs caractéristiques (1/s)			
	$\frac{D_c}{R_c^2}$	$\frac{D_m}{R_p^2}$	$\frac{k_p}{R_p^2}$	$\frac{D_L}{L^2}$
Azote-toluène	0,4	$7,6 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^2 - 7,2 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$
Azote-eau		$2,5 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^4 - 1,9 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$

Les valeurs relatives des coefficients de transport estimées dans le tableau A-9 montrent que le facteur limitant pour les deux couples est le terme de diffusion microporeuse. La dispersion axiale peut être au vue des estimations négligée mais sera prise en considération (elle facilite la convergence du modèle numérique). L'hypothèse d'un régime de transfert de matière uniquement contrôlé par la diffusion dans le cristal de zéolithe n'est pas erronée.

**ANNEXE 4-5 : DONNEES ADDITIONNELLES UTILISEES DANS LE MODELE 3/MODELE 2 :
DESORPTION D'EAU SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES**

CONSTANTES

Nom	Valeur	Description
msolidesec	12.42 [g]	Masse de NaX sèche initiale
ppmHinit	300[1]	PPMv en eau en phase gaz initialement
X1_0	ppmHinit/1e6 [1]	Fraction volumique d'eau en phase gaz dans le réacteur initialement
X2_0	1-X1_0	Fraction volumique d'azote en phase gaz dans le réacteur initialement
Dm0	3.78E-05 [m^2/(s)]	Diffusion moléculaire0 eau-azote
Q1_0	280 [mg/g]	Chargement massique initiale en eau sur NaX
Mw1	0.018 [g]	Masse molaire de l'eau
Q1_0_n	$(Q1_0 * msolidesec / Mw1) / (Vrct * (1 - Poro_i))$	Concentration molaire en eau par unité de volume de grain d'adsorbant
Cg_0	$(Pres) / Rg / Tinit$ [mol/m^3]	Concentration molaire totale initiale en phase gaz
C1_0	$X1_0 * Cg_0$ [mol/m^3]	Concentration molaire en eau en phase gaz
C2_0	$X2_0 * Cg_0$ [mol/m^3]	Concentration molaire totale en phase gaz
ppmH	300[1]	PPMv en eau en phase gaz dans le gaz injecté dans la colonne d'adsorption
X1_inj	ppmH/1e6 [1]	Fraction volumique d'eau dans le gaz injecté dans le réacteur
X2_inj	1-X1_inj [1]	Fraction volumique en azote dans le gaz injecté dans le réacteur
C1_inj	$X1_inj * Cg_0$	Concentration molaire d'eau dans le gaz injecté dans le réacteur
C2_inj	$X2_inj * Cg_0$	Concentration molaire en azote dans le gaz injecté dans le réacteur
k1	1 [1/s]	Coefficient global de transfert de matière (eau)
p1		Pression partielle en eau [Pa]
p2		Pression partielle en azote [Pa]
Pmo		Puissance incidente 0-50 [W]

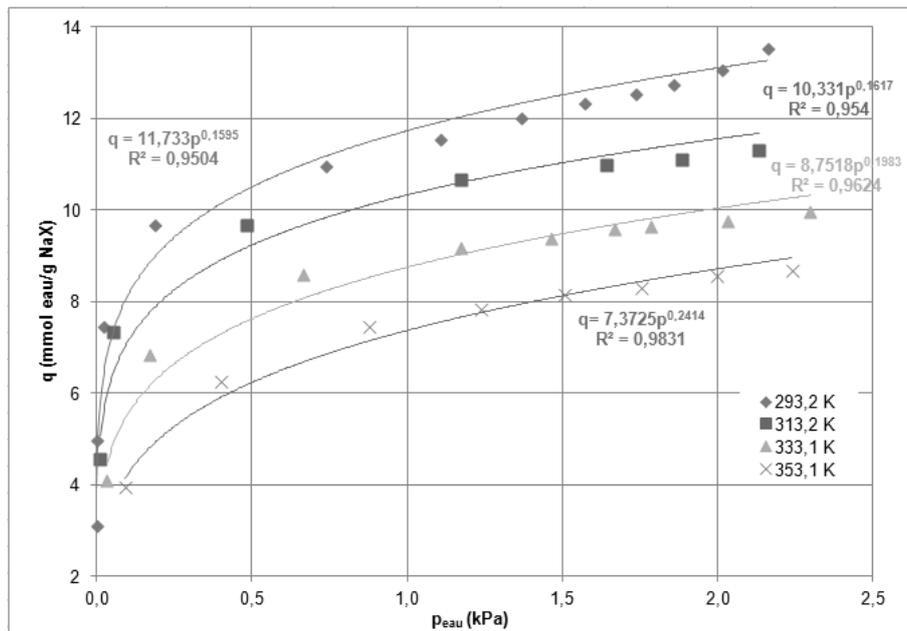
EXPRESSIONS

Nom	Valeur	Description
XH	$Q1 * Mw1 / Rhograin$	Fraction massique d'eau adsorbée sur NaX
Rho	$(p1 / Pres) * Mw1 + (p2 / Pres) * Mw2$ * CgTh	Masse volumique de la phase fluide
Errg	$2.716 + 0.0052 * (T - 273.15) [1/K] + 11.3934 * XH - 7.22e-6 * (T - 273.15)^2 [1/K^2] - 5.04 * XH^2 + 0.0275 * (T - 273.15) * XH [1/K]$	Partie réelle de la permittivité de grain de NaX = f(T, XH)
Erig	$0.2179 + 0.0012 * (T - 273.15) [1/K] + 0.3074 * XH + 7.31e-6 * (T - 273.15)^2 [1/K^2] + 10.3355 * XH^2 + 0.0103 * (T - 273.15) * XH^2 [1/K] + 0.0013 * (T - 273.15)^2 * XH^2 [1/K^2]$	Partie imaginaire de la permittivité de grain de NaX = f(T, XH)
Err	$Errg * (1 - Poro_i) + Poro_i$	Partie réelle de la permittivité du lit
Eri	$Erig * (1 - Poro_i)$	Partie imaginaire de la permittivité du lit

Errr	Err-j*Eri	Permittivité complexe du lit
R_10	$-k1*(qe1-Q1)$	Expression de la vitesse d'adsorption de l'eau sur NaX
kTH	0.602 [W/(m*K)]	Conductivité thermique de l'eau liquide
XHv	$(XH*Rhograin)/((XH*Rhograin) +1000)$	Fraction volumique d'eau adsorbée
kTNa X	$kTH^{(XHv)}*kTNX^{(1-XHv)}$	Conductivité thermique effective du grain modifié
qe1	$1.27*Rhograin* ((-0.0734*T+33.821)*(p1/1000)^{(0.0014*T-0.2668)})$	Données d'équilibre d'adsorption d'eau sur NaX rapportées à la masse volumique du grain [moleau/m3 grain] [15] et corrigées par la valeur mesurée expérimentalement à saturation.

ANNEXE 4-6 : ISOTHERMES D'EQUILIBRE $Q(EAU)=F(T, P_{EAU})$

ISOTHERMES D'ADSORPTION D'EAU SUR NAX [15] POUR DIFFERENTES TEMPERATURES



ANNEXE 5 : PROCÉDE DE SEPARATION D'UN MELANGE GAZEUX

ANNEXE 5-1 : RESULTATS DES ADSORPTIONS

CONDITIONS OPERATOIRES ET DONNEES MESUREES CORRESPONDANTES AUX ADSORPTIONS

N° expérimentation (n)			1	2	3	4	5	6	7	8	9
Configuration initiale	Lits		NaX DAY	NaA DAY		NaX DAY			NaX DAY NaA		
	Masses de zéolithe	mNaX	11,03			11,46	11,46	11,46	11,46	11,46	11,46
		mDAY	10,25	9,44	9,92	9,71	9,71	9,71	9,71	9,71	9,71
		mNaA		11,98	10,64				4,83	4,83	8,45
		mlit	21,27	21,41	20,57	21,17	21,17	21,17	26,00	26,00	29,62
	Eau initiale	mH ₂ O/NaX	1,43			0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
		mH ₂ O/DAY	0,10	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
		mH ₂ O/NaA		0,36	0,40				0,14	0,14	0,25
		mH ₂ O adsorption (n-1)					0,78	0,98		0,36	0,87
		mH ₂ O totale	1,54	0,55	0,60	0,54	1,32	1,52	0,68	1,04	1,66
Conditions opératoires	Débit massiques g/h	N ₂	400	400	200	300			200		
		toluène	10	10	3	1			1		
	Composition des courants gazeux ppm _v	toluène	7600	7600	4500	1000			1500	1500	1500
		H ₂ O	3891	3769	5178	11300			11675	10700	10700
	Température ambiante	°C	20,5	18,5	17	18			17	17	21
	Durée de l'adsorption	min	23	33	42	67	78	66	72	82	82
	m (adsorbat)	g	3,845	2,63	2,18	3,69	3,78	3,43	3,82	3,24	3,33
	m (adsorbat + eau résiduelle)		5,381	3,18	2,78	4,23	5,10	4,41	4,69	4,33	4,14
	m (toluène)		3,385	2,10	1,71	1,13	1,01	0,99	1,13	1,31	1,30
	m(H ₂ O)		0,368	0,52	0,46	2,41	2,70	2,41	2,69	1,93	1,90
m (H ₂ O + initiale)	1,904		1,07	1,06	2,95	4,02	3,93	3,38	2,98	3,56	

RESUME DES NIVEAUX D'ADSORPTION DANS LE 1ER LIT D'ADSORBANT : ADSORPTION D'EAU

N° expérimentation		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentration du courant gazeux entrant	ppm _v H ₂ O	3891	3769	5178	11300	11300	11300	11675	10700	10700
	Nature du premier lit	NaX	NaA		NaX					
Masse du 1 ^{er} lit	g (zéolithe sèche)	11,03	12,33	11,04	11,46	11,46	11,46	11,46	11,46	11,46
Masse totale adsorbée	g (eau)	1,90	1,07	1,06	2,95	4,02	3,93	3,40	2,98	3,56
Masses adsorbées dans le 1 ^{er} lit / g d'adsorbant	$\frac{q_{eau}}{g_{Adsorbant}}$	164	72	78	240	334	325	267	229	194 _{min} 274 _{max}
	Capacités d'adsorption maximale [4]	280	210		280					
Niveau de remplissage du 1 ^{er} lit	%	58	34	37	86	119	116	95	82	Non évaluable
$100 \times (q_{eau}/q_{eau}^{max})$										

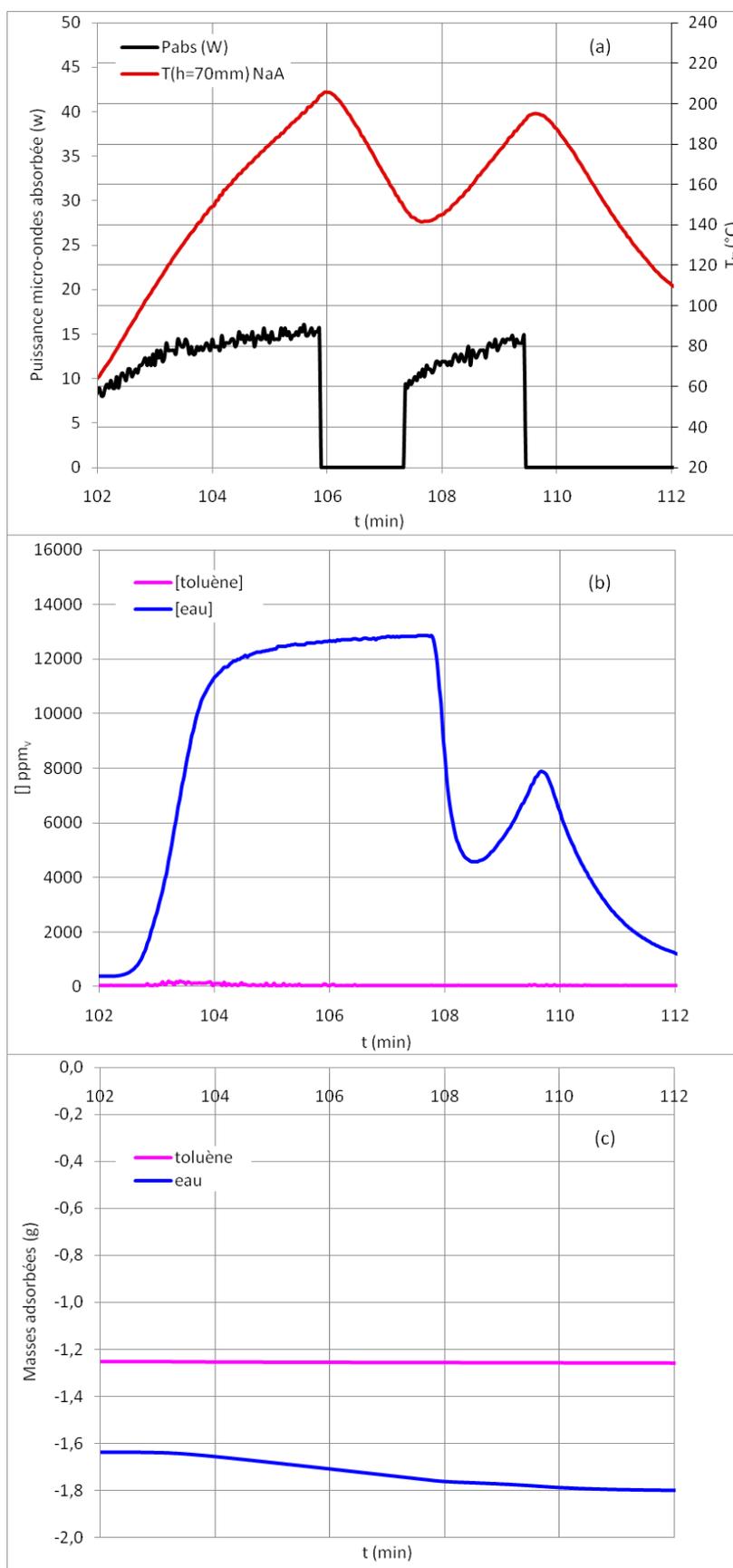
ANNEXE 5-2 : RESULTATS DES DESORPTIONS
RESULTATS OBTENUS POUR LES PREMIERES PHASES DE DESORPTION REALISEES POUR CHAQUE EXPERIMENTATION

N° expérimentation		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Adsorbants	Lit 1	NaX	NaA		NaX						
	Lit 2	DAY									
	Lit de garde	-						NaA			
Compositions courant de charge	ppm _v toluene	7600	7600	4500	1000	1000	1000	1500	1500	1500	
	ppm _v H ₂ O	3891	3769	5178	11300	11300	11300	11675	10700	11675	
Masses régénérées	g(eau)	0,62	0,30	0,28	1,44	2,13	1,78	1,39	1,37	1,52	
	g(toluène)	1,67	0,94	0,69	0,19	0,18	0,17	0,14	0,18	0,23	
Pourcentage massiques de désorption	$\left(\frac{m_i^{ads}}{\sum_i m_i^{ads}} \right)$	%(eau)	27	24	29	88	92	91	91	89	87
	%(toluène)	73	76	71	12	8	9	9	11	13	
Efficacités de régénération	$\left(\frac{m_{eau}^{ads}}{(m_{eau} + m_{eau}^{résiduelle})} \right)$	%(eau)	167	58	61	60	79	74	52	71	80
	%(+eau résiduelle)	68	72	74	51	47	55	41	46	43	
Eau totale adsorbée sur le lit 1	$\frac{mgH_2O}{g_{Adsorbant}}$	60	40	40	70	90	100	140	110	140	

DONNEES MESUREES SUITE A LA SECONDE ETAPE DE REGENERATION POUR L'ENSEMBLE DES EXPERIMENTATIONS

N°expérimentation		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Adsorbants	Lit 1	NaX	NaA		NaX					
	Lit 2	DAY								
	Lit de garde	-						NaA		
Masses régénérées m_i^{ads}	g (eau)	0,03	0,06	0,01	0,36	0,32	0,26	0,58	0,32	0,11
	g (toluène)	1,44	1,03	0,63	0,80	0,71	0,76	0,90	0,86	1,03
Pourcentage massiques de désorption $100 \times \left(m_i^{ads} / \sum_i m_i^{ads} \right)$	%(eau)	2	6	2	31	31	25	39	27	10
	%(toluène)	98	94	98	69	69	75	61	73	90
Cumul des masses régénérées étapes 1 et 2 m_i^{ads}	g (eau)	0,65	0,36	0,29	1,80	2,45	2,04	1,97	1,70	1,63
	g (toluène)	3,11	1,96	1,33	0,99	0,89	0,93	1,03	1,03	1,26
Masses restantes adsorbées après les étapes de régénération (1 et 2)	g (eau)	- 0,28	0,16	0,17	0,61	0,25	0,37	0,10	0,28	0,05
	g (eau) résiduel incluse	1,26	0,71	0,77	1,15	1,57	1,89	1,41	1,30	1,34
	g (toluène)	0,28	0,14	0,38	0,14	0,12	0,06	0,72	0,24	0,26
Cumul des efficacités de régénération $100 \times \left(m_i^{ads} / \left(m_i + \boxed{m_i^{résiduelle}} \right) \right)$	(eau)	175	69	63	75	91	85	73	92	86
	(+eau résiduelle)	34	34	27	61	61	52	58	56	62
	(toluène)	92	93	78	88	88	94	91	79	97

**ÉVOLUTION DES TEMPÉRATURES ET PUISSANCES ABSORBÉES DANS LE SYSTÈME (A),
CONCENTRATIONS EN TOLUÈNE ET EAU DANS LE COURANT GAZEUX (B) ET MASSES DÉSORBÉES (C)
AU COURS DE L'ÉTAPE 3 DE RÉGÉNÉRATION (EXP9)**



BIBLIOGRAPHIES ANNEXES

- [1] R. G. Deissler et J. S. Boegli, *AN INVESTIGATION OF EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITIES OF POWDERS IN VARIOUS GASES*. 1958.
- [2] P. Zehner et E. U. Schlünder, « Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen », *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 42, n^o. 14, p. 933-941, juill. 1970.
- [3] C. Hsu, P. Cheng, et K. W. Wong, « Modified Zehner-Schlunder models for stagnant thermal conductivity of porous media », *International journal of heat and mass transfer*, vol. 37, n^o. 17, p. 2751–2759, janv. 1994.
- [4] Krupiczka, « Analysis of thermal conductivity in granular materials », *International Chemical Engineering*, vol. 7, p. 122 - 143, 1967.
- [5] I. H. Tavman, « Effective thermal conductivity of granular porous materials », *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 23, n^o. 2, p. 169-176, mars.
- [6] W. Van Antwerpen, C. G. Du Toit, et P. G. Rousseau, « A review of correlations to model the packing structure and effective thermal conductivity in packed beds of mono-sized spherical particles », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 240, n^o. 7, p. 1803–1818, 2010.
- [7] A. R. Balakrishnan et D. C. T. Pei, « Heat Transfer in Gas-Solid Packed Bed Systems. 1. A Critical Review », *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 18, n^o. 1, p. 30-40, janv. 1979.
- [8] S. Yagi, D. Kunh, et K. Endo, « Heat transfer in packed beds through which water is flowing », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 7, n^o. 3, p. 333-339, mars 1964.
- [9] E. Schlünder, « Wärme-und Stoffübertragung zwischen durchströmten Schüttungen und darin eingebetteten Einzelkörpern », *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 38, n^o. 9, p. 967–979, janv. 1966.
- [10] D. Vortmeyer, « Packed bed thermal dispersion models and consistent sets of coefficients », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 26, n^o. 3, p. 263-268, déc. 1989.
- [11] M. Winterberg, E. Tsotsas, A. Krischke, et D. Vortmeyer, « A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres », *Chemical Engineering & Technology*, vol. 55, p. 967–979, janv. 2000.
- [12] M. B. Jakubinek, B.-Z. Zhan, et M. A. White, « Temperature-dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 103, n^o. 1-3, p. 108-112, juin 2007.
- [13] R. B. Bird, W. E. Stewart, et E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*. John Wiley and Sons, 2007.
- [14] T. Dogu, « Diffusion and reaction in catalyst pellets with bidisperse pore size distribution », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 37, n^o. 6, p. 2158–2171, 1998.
- [15] J.-H. Kim et al., « Adsorption Equilibria of Water Vapor on Alumina, Zeolite 13X, and a Zeolite X/Activated Carbon Composite », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 48, p. 137-141, janv. 2003.

RÉSUMÉ

Ce travail concerne l'usage des micro-ondes comme méthode d'intensification en génie des procédés et particulièrement dans le cadre des procédés de séparation par adsorption. Des travaux précédents ont en effet montré l'intérêt d'une telle méthode de chauffage. Soit, les rendements et vitesses de régénération des solides adsorbants dans le cas d'adsorbats polaires sont améliorés. Soit, les sélectivités de co-adsorption compétitives entre molécules polaires et apolaires, peuvent être modifiées. Ces deux exemples utilisent le caractère volumique du chauffage micro-ondes et le phénomène de polarisation rotationnelle qui se produit entre une onde électromagnétique et les molécules polaires.

Dans cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés au cas d'adsorptions compétitives sur des zéolithes, de molécules polaires et apolaires en phase gaz, sous irradiation micro-ondes. Dans un premier temps, nous avons étudié de façon approfondie les mécanismes d'interactions onde-matière sur des systèmes adsorbat-adsorbant à l'aide de mesures de permittivités. Dans un second temps, des adsorptions ont été effectuées à l'échelle pilote et ont permis d'analyser les possibilités réelles, offertes par les micro-ondes. Puis, le procédé de régénération d'adsorbant sous micro-ondes a été décrit à l'aide d'un modèle multiphysique et validé expérimentalement. Ce modèle permet d'effectuer une comparaison entre les procédés conventionnels et assistés par micro-ondes.

Enfin, un procédé de purification d'un courant gazeux humide chargé en COV apolaire a été proposé. Le cas du toluène comme molécule modèle a été étudié et testé expérimentalement. Ce procédé permet une récupération sélective et efficace des molécules d'eau et de toluène. Ce procédé s'appuie sur les différences de sélectivités d'adsorption de plusieurs zéolithes, ainsi que sur leurs pertes diélectriques contrastées.

MOT CLÉS

Adsorption, zéolithe, micro-ondes, permittivité, modélisation multiphysique

TITLE

Competitive adsorptions and desorptions under microwave irradiation

ABSTRACT

This work refers to the use of microwaves as an intensification method in chemical engineering, and particularly in case of separation processes by adsorption. Previous works have shown the interest of this heating method. Microwaves can improve regeneration yields and rates of sorbent materials, in case of polar compounds adsorbed, or modify co-sorption selectivity between polar and apolar compounds. In these two examples, the volumetric heating property of microwave heating and the rotational polarisation mechanism between polar molecules and electromagnetic wave, are used.

In this thesis, we particularly focused on competitive sorption of polar/apolar gaseous mixtures on zeolites under microwave irradiations. In a first step, we precisely studied wave-material mechanisms occurring between an electromagnetic wave and an adsorbat-adsorbent couple by studying their dielectric properties. In a second step, co-sorptions under microwave on a bench test have been realised and analysed. They showed the real advantages that microwave can bring to this process. Then, a regeneration process have been described with a multiphysic modelling and experimentally validated. This model allows to compare conventional processes and microwave assisted processes.

Finally, a purification process of a humid gas flow loaded with an apolar VOC have been proposed. The case of toluene, as an apolar compound, has been experimentally treated. This process allows an efficient and selective recovery of water and toluene molecules. This process uses the sorption selectivity properties of several zeolites and their contrasted dielectric losses.

KEY-WORDS

Adsorption, zeolite, microwave, permittivity, multiphysic modelling

Laboratoire de sécurité des procédés chimiques/ INSA de ROUEN – bâtiment Darwin –
avenue de l'Université - 76800 Saint Etienne du Rouvray