



HAL
open science

Études d'un réacteur micro-ondes monomode de type cuve agitée pour la synthèse chimique et proposition d'une méthodologie d'extrapolation

Dairo Ballestas Castro

► **To cite this version:**

Dairo Ballestas Castro. Études d'un réacteur micro-ondes monomode de type cuve agitée pour la synthèse chimique et proposition d'une méthodologie d'extrapolation. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10114 . tel-00867748

HAL Id: tel-00867748

<https://theses.hal.science/tel-00867748>

Submitted on 30 Sep 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.

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I
École Doctorale de Chimie

pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT
Spécialité Génie des Procédés
(Arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le 07 juillet 2010

par

Dairo Javier BALLESTAS CASTRO

**ÉTUDES D'UN RÉACTEUR MICRO-ONDES MONOMODE DE TYPE CUVE AGITÉE
POUR LA SYNTHÈSE CHIMIQUE ET PROPOSITION D'UNE MÉTHODOLOGIE
D'EXTRAPOLATION.**

Directeur de thèse :
M. Claude DE BELLEFON

JURY : M. Marc LEMAIRE (Président)
M. Henri DELMAS (Rapporteur)
M. Didier STUERGA (Rapporteur)
Mme. Marilena RADOIU
M. Jaques BREYSSE
M. Claude DE BELLEFON

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard



**ÉTUDES D'UN RÉACTEUR MICRO-ONDES MONOMODE DE TYPE CUVE AGITÉE
POUR LA SYNTHÈSE CHIMIQUE ET PROPOSITION D'UNE
MÉTHODOLOGIE D'EXTRAPOLATION.**

Dairo Javier BALLESTAS CASTRO

Directeur de thèse :
M. Claude DE BELLEFON



Résumé

Le chauffage par micro-ondes (MO) est employé depuis plus de 20 ans dans nombreux laboratoires pour l'activation de réactions en synthèse chimique. Il existe un débat sur l'existence d'effets MO sur la vitesse des réactions puisque des augmentations des vitesses des réactions ont été parfois observées. Des caractéristiques du chauffage MO peuvent être intéressantes pour l'intensification des procédés mais cette technique a rarement fait l'objet de productions à grande échelle. Peu de méthodes d'extrapolation de ces applications ont été proposées et celles qui existent sont purement empiriques. Nous avons voulu établir une méthodologie d'extrapolation de réacteurs MO en nous servant d'observations expérimentales fiables. La méthodologie des travaux a d'abord consisté au choix d'une réaction cible pour nos études : l'estérification de l'acide acétique avec le pentanol catalysée par une résine acide d'échange ionique. Nous avons conçu et construit un réacteur agité avec application monomode des MO. Des études dans le pilote ont montré le comportement hydrodynamique parfaitement agité du réacteur, la reproductibilité et la haute efficacité du chauffage. De plus, aucun gradient de température dans le réacteur n'a été mis en évidence. Des tests chimiques sous MO en réacteur fermé et en continu, ainsi qu'en milieu peu polaire ont montré que l'application des MO n'a pas eu d'influence sur la cinétique de la réaction cible. Finalement, nous avons développé une procédure d'extrapolation de réacteurs micro-ondes de type cuve agitée, qui est basée sur l'absence d'effet MO sur la chimie et sur le contrôle des zones chaudes dans le réacteur.

Abstract

Microwave (MW) assisted organic synthesis has been employed in many laboratories since more than 20 years. There is a controversy concerning the effects of MW on the kinetics of reactions since some enhancement of reaction rates have been observed. While MW heating advantages could be of interest for processes intensification, this technique has rarely been employed for large-scale productions. Scaling-up methods are rare and the existed techniques are generally empirical. The aim of our project is to propose a methodology for the extrapolation of MW reactors, using experimental reliable observations. Our research strategy has enabled us the choice of the target reaction to be carried out under MW irradiation: the esterification of acetic acid with pentanol over an acidic cation-exchange resin. A stirred reactor with MW single mode application was designed and constructed. Studies on the pilot have showed the perfectly stirred hydrodynamic behaviour of the reactor, the stability and the high heating efficiency. Moreover, no thermal gradients in the reactor have been observed. Tests in the reactor operated in batch and continuous mode, as well as in weak polar media, showed that there is no influence of MW heating on the kinetics of the target reaction. Finally, a guideline for the scaling-up of MW reactors was developed, based on the absence of MW effects on the reaction kinetics and on the control of hot zones in the reactor.

Table des Matières

RESUME	4
ABSTRACT	5
TABLE DES MATIERES	6
INTRODUCTION	13
1 ETAT DE L'ART	15
1.1 Ondes électromagnétiques et micro-ondes	15
1.2 Description de l'interaction des micro-ondes avec la matière	17
1.2.1 Mécanisme de polarisation dipolaire et propriétés diélectriques.....	18
1.2.2 Mécanisme de pertes par conduction et effet combiné des mécanismes.....	21
1.2.3 Profondeur de pénétration.....	23
1.2.4 Puissance absorbée et performance énergétique.....	24
1.2.5 Classification des matériaux selon leur comportement diélectrique.....	26
1.2.6 Valeurs des propriétés diélectriques des composés chimiques.....	27
1.3 Instrumentation micro-ondes	30
1.3.1 Générateur micro-ondes.....	30
1.3.2 Lignes de transmission.....	30
1.3.3 Applicateurs micro-ondes.....	32
1.3.4 Mesure de températures dans un réacteur micro-ondes.....	34
1.3.5 Techniques de mesure des propriétés diélectriques.....	35
1.4 Activation de réactions chimiques par micro-ondes	36
1.4.1 Les effets micro-ondes en chimie.....	37
1.5 Etat de l'art sur les réacteurs micro-ondes	42
1.5.1 Aperçu sur le marché des réacteurs micro-ondes.....	42
1.5.2 Prototypes micro-ondes de laboratoire.....	43
1.6 Etat de l'art sur l'extrapolation des réacteurs micro-ondes	50
1.6.1 Difficultés pour l'extrapolation des réacteurs micro-ondes.....	50
1.6.2 Extrapolation à l'échelle de laboratoire avec des réacteurs commerciaux.....	52
1.6.3 Réacteurs micro-ondes industriels.....	56
1.6.4 Stratégies d'extrapolation des réacteurs micro-ondes.....	59

1.6.5	Simulation de réacteurs micro-ondes	60
1.7	Discussion et conclusions sur l'étude bibliographique.....	63
1.8	Objectifs du projet et méthodologie de travail	67
2	CHOIX DE LA REACTION CIBLE	70
2.1	Critères de choix.....	70
2.2	Méthodologie de sélection de la réaction cible	71
2.3	Mise en place de la méthodologie de sélection	73
2.3.1	Recherche bibliographique	73
2.3.2	Simulation des réactions sélectionnées.....	73
2.3.3	Comparaisons entre réactions reproductibles.....	79
2.3.4	Tests préliminaires avec chauffage conventionnel	82
2.3.5	Analyse des résultats	89
2.4	Conclusions sur le choix de la réaction cible	89
3	PILOTE MICRO-ONDES ET MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION CIBLE SOUS MICRO-ONDES	90
3.1	Pilote micro-ondes : de sa conception à sa mise en route.....	90
3.1.1	Conception et dimensionnement du pilote micro-ondes.....	90
3.1.2	Construction, montage et mise en route du pilote micro-ondes	91
3.2	Caractérisation du pilote micro-ondes	98
3.2.1	Etudes de l'hydrodynamique du le réacteur.....	98
3.2.2	Profils de température dans le réacteur et reproductibilité du chauffage.....	103
3.2.3	Bilan d'énergie sur le pilote micro-ondes	105
3.3	Mise en œuvre de la réaction cible sous micro-ondes.....	113
3.3.1	Méthodes et moyens expérimentaux.....	113
3.3.2	Analyse du couplage micro-ondes/milieu réactionnel et bilan d'énergie	115
3.3.3	Estérification sous micro-ondes en réacteur ouvert.....	116
3.3.4	Estérification sous micro-ondes en réacteur fermé.....	119
3.3.5	Estérification sous micro-ondes avec le catalyseur Dowex 50Wx8-200	120
3.3.6	Estérification sous micro-ondes en milieu peu polaire.....	121
3.3.7	Bilan d'énergie pour les tests chimiques sous micro-ondes	123
3.4	Discussion et conclusions sur le pilote et sur les tests chimiques sous micro-ondes	125
3.4.1	Sur la qualification du pilote micro-ondes	125
3.4.2	Sur le déroulement de la réaction cible sous micro-ondes.....	126
3.4.3	Sur le chauffage sélectif du catalyseur.....	127
3.4.4	Sur la rapidité du chauffage micro-ondes	127
3.4.5	Sur les propriétés diélectriques du milieu réactionnel	127
4	METHODOLOGIE D'EXTRAPOLATION DE REACTEURS MICRO-ONDES.....	129
4.1	Analyse d'une problématique industrielle	129
4.1.1	Intérêt d'un procédé micro-ondes.....	130
4.1.2	Données disponibles et production envisagée.	131

4.2 Calcul du volume du réacteur et de la puissance à fournir	133
4.3 Choix de la configuration du système micro-ondes	134
4.3.1 Configurations pour $H_R < a$: cuves agitées monomode.....	134
4.3.2 Configuration pour $H_R > a$: cuves agitées multimodes.....	135
4.4 Volume de chauffage et critère « point chaud »	137
4.4.1 Volume de chauffage	137
4.4.2 Caractéristiques d'un point chaud	139
4.4.3 Température maximale d'un point chaud et critère « point chaud ».....	139
4.5 Détermination de l'application des micro-ondes.....	142
4.5.1 Choix des générateurs micro-ondes	142
4.5.2 Vérification du critère « point chaud »	143
4.6 Proposition d'une méthodologie d'extrapolation des réacteurs micro-ondes de type cuve agitée.	146
4.7 Conclusions sur la méthodologie d'extrapolation des réacteurs micro-ondes	151
5 CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	153
5.1 Conclusions générales	153
5.2 Perspectives.....	156
NOMENCLATURE	159
ANNEXES	163
A. Réglementation européenne et française sur les applications micro-ondes.....	164
B. Base de données des propriétés diélectriques de composés chimiques	169
C. Méthodes d'analyse chimique	176
D. Modèle NRTL et paramètres binaires pour la réaction cible	179
E. Plans et photographies du pilote micro-ondes.....	181
F. Etalonnage des instruments du pilote micro-ondes.....	182
G. Protocole expérimental pour les tests chimiques sous MO	184
H. Protocole expérimental pour les tests chimiques sous chauffage électrique.	189
I. Conditions opératoires des tests chimiques sous MO.....	191
J. Traitement des données des tests chimiques.....	192
K. Fiche de sécurité du poste micro-ondes	198
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	199

Liste des figures

Figure 1-1. Propagation du champ électromagnétique. ⁽⁴²⁾	15
Figure 1-2. Spectre électromagnétique. ⁽⁴²⁾	16
Figure 1-3. Alignement d'une molécule d'eau avec le champ.	18
Figure 1-4. Augmentation de la température de l'eau et du dioxane (150 W). ⁽⁶⁷⁾	18
Figure 1-5. Diagramme de phases : retard de la polarisation (P)	19
Figure 1-6. Diagramme de phases pour : (a) diélectrique idéal ; (b) diélectrique avec déphase φ ;	19
Figure 1-7. Déplacement d'ions sous un champ micro-ondes.	22
Figure 1-8. Conduction ionique dans l'eau à 150 W. ⁽⁶⁷⁾	22
Figure 1-9. Propagation d'une onde plane dans un milieu diélectrique. ⁽⁷²⁾	23
Figure 1-10. Influence de la longueur d'onde dans l'homogénéité de chauffage ⁽⁹²⁾	25
Figure 1-11. Pénétration des MO dans un milieu isolant (a), diélectrique (b) et métallique (c).	26
Figure 1-12. Constantes diélectriques des solvants en fonction de la température à 2.45 GHz. ⁽⁴²⁾	28
Figure 1-13. Facteurs de pertes des solvants en fonction de la température à 2.45 GHz. ⁽⁴²⁾	29
Figure 1-14. Valeurs expérimentales de la permittivité et du facteur de pertes total pour des solutions de KCl à différentes concentrations. ⁽³⁴⁾	29
Figure 1-15. Photographie et schéma d'un magnétron.	30
Figure 1-16. Coupe d'un guide d'onde rectangulaire (a) et schéma d'un câble coaxial (b).	31
Figure 1-17. Cavité multimodale résonante ⁽⁹²⁾	33
Figure 1-18. Système MO multimode à deux magnétrons. ⁽⁸⁰⁾	33
Figure 1-19. Système MO monomode ⁽⁸⁰⁾	34
Figure 1-20. Le Diélectromètre de Sairem.	35
Figure 1-21. Photographie IR du réacteur Voyager-CF de CEM. ⁽⁶⁾	40
Figure 1-22. Photographie de la surface du mélange sans rotation ni agitation. ⁽⁷⁾	41
Figure 1-23. Photographie de la surface du mélange avec rotation et agitation. ⁽⁷⁾	41
Figure 1-24. Cuve agitée multimode. ⁽⁸⁹⁾	44
Figure 1-25. Cuve agitée multimode. ⁽⁸⁵⁾	44
Figure 1-26. Réacteur tubulaire multimode. ⁽¹⁴⁾	45
Figure 1-27. Réacteur tubulaire monomode. ⁽⁷¹⁾	45
Figure 1-28. Lit fixe MO ⁽³⁹⁾	46
Figure 1-29. Lit fixe monomode avec recirculation. ⁽¹¹⁰⁾	46
Figure 1-30. Lit fixe multimode. ⁽⁸⁴⁾	47
Figure 1-31. Lit fixe multimode. ⁽¹¹³⁾	47
Figure 1-32. Lit arrosé MO multimode. ⁽¹⁹⁾	47
Figure 1-33. Lit arrosé MO monomode. ⁽⁸⁶⁾	47
Figure 1-34. Lit fluidisé multimode. ⁽¹⁷⁾	48
Figure 1-35. Lit fluidisé multimode. ⁽⁵⁵⁾	48
Figure 1-36. Lit fixe capillaire monomode. ⁽⁴³⁾	49
Figure 1-37. Réacteur capillaire monomode ⁽²²⁾	49
Figure 1-38. Initiator, Biotage. ⁽¹¹⁶⁾	53
Figure 1-39. Discover1, CEM. ⁽¹¹⁷⁾	53
Figure 1-40. Mars, CEM. ⁽¹¹⁷⁾	53
Figure 1-41. MicroSYNTH, Milestone. ⁽¹¹⁸⁾	53
Figure 1-42. Synthos 3000, Anton-Paar. ⁽¹¹⁵⁾	53
Figure 1-43. Réacteur Advancer de Biotage. ⁽¹¹⁶⁾	53
Figure 1-44. Ultraclave, Milestone. ⁽¹¹⁸⁾	53
Figure 1-45. Schéma du réacteur Voyager, CEM.	54
Figure 1-46. Schéma du FlowSynth, Milestone.	54
Figure 1-47. Réacteur Labotron de Sairem. ⁽¹¹⁹⁾	57
Figure 1-48. Technologie INTLI de Sairem. ⁽¹¹⁹⁾	57
Figure 1-49. Réacteur micro-ondes continu en milieu sans solvant. ⁽²⁷⁾	58
Figure 1-50. Pilote ETHOS 400, Milestone. ⁽⁵⁸⁾	58
Figure 1-51. Pilote industriel de Sairem pour la production de Laurydone. ⁽⁵⁸⁾	58
Figure 1-52. Simulation du champ électrique (W/m^2) dans un circulateur à trois ports.	61
Figure 1-53. Simulation du profil de températures (K) d'une pomme de terre dans un four MO.	61

Figure 1-54. Distribution du champ électrique MO dans l'eau obtenue avec HFSS. ⁽¹⁰⁾	62
Figure 1-55. Champ électrique MO dans une solution de silicalite obtenu avec HFSS. ⁽²³⁾	62
Figure 1-56. Schéma des objectifs et de la méthodologie de travail.....	69
Figure 2-1. Méthodologie de sélection de la réaction cible.	72
Figure 2-2. Reproduction des données publiées par Pipus et al (2000).....	74
Figure 2-3. Reproduction des données publiées par Pipus et al (2002).....	75
Figure 2-4. Reproduction des données de Liu et al (2006) pour l'estérification de l'acétique avec le méthanol. .	77
Figure 2-5. Reproduction des données de Lee et al (2000) pour l'estérification de l'acétique avec le pentanol...	78
Figure 2-6. Comparaison des profils de conversion des réactions d'estérification reproductibles. $T = 60^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{cat}} = 100 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{\text{acide}} = 2 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{\text{alcoo}} = 8,1 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$	80
Figure 2-7. Aspect du catalyseur Dowex 50Wx8-100 humide (a) et sec (b)	83
Figure 2-8. Schéma du montage expérimental pour les tests d'estérification avec chauffage électrique.....	84
Figure 2-9. Comparaisons des profils de conversions expérimentaux Vs simulation. Conditions opératoires : Exp. 31 : $T = 97^{\circ}\text{C}$, $\theta_{\text{BO}} = 5$, $\chi_{\text{CAT}} = 0,05$, $N = 900 \text{ rpm}$; Exp. 22 : $T = 90^{\circ}\text{C}$, $\theta_{\text{BO}} = 0,1$, $\chi_{\text{CAT}} = 0,03$, $N = 900 \text{ rpm}$;	87
Figure 2-10. Reproductibilité des expériences. $T = 80^{\circ}\text{C}$, $\theta_{\text{BO}} = 6$, $\chi_{\text{CAT}} = 0,02$, $N = 900 \text{ rpm}$	87
Figure 2-11. Reproductibilité des expériences. Conditions opératoires : Exp. 21 : $T = 90^{\circ}\text{C}$, $\theta_{\text{BO}} = 1$, $\chi_{\text{CAT}} = 0,02$, $N = 900 \text{ rpm}$; Exp. 05 : $T = 80^{\circ}\text{C}$, $\theta_{\text{BO}} = 5,4$, $\chi_{\text{CAT}} = 0,04$, $N = 900 \text{ rpm}$	88
Figure 2-12. Courbe de parité pour la conversion du réactif limitant.	88
Figure 2-13. Schéma de la réaction d'estérification de l'acide acétique avec le pentanol catalysée par le Dowex 50Wx8-100.....	89
Figure 3-1. Schéma de l'applicateur micro-ondes monomode.....	91
Figure 3-2. Réacteur en quartz avec agitateur à deux turbines (a) et contre-pales (b).	93
Figure 3-3. Schéma du pilote micro-ondes opéré en continu.	95
Figure 3-4. Schéma du pilote micro-ondes opéré en batch.....	96
Figure 3-5. Caractéristiques de puissance typiques d'un mobile axial et d'un mobile radial ⁽⁹⁷⁾	99
Figure 3-6. Schéma du dispositif d'étude de la DTS dans le réacteur.....	101
Figure 3-7. Concentration du traceur Vs temps : réacteur MO Vs cuve agitée idéale à 900 rpm et 100 ml/min.	102
Figure 3-8. Positionnement du capteur de température à fibre optique.	104
Figure 3-9. Reproductibilité du chauffage micro-ondes de l'eau (80ml/min, 900 rpm, 50-400 W).	104
Figure 3-10. Profils axiaux de température dans le réacteur (55 ml/min, 900 rpm et 300 W).	105
Figure 3-11. Profils radiaux de température dans le réacteur (55 ml/min, 900 rpm et 300 W).	105
Figure 3-12. Puissances principales mises en jeu dans le système.	106
Figure 3-13. Chauffage d'eau en mode fermé à puissance régulée ($T_a = 21,5 + 0,5^{\circ}\text{C}$, $N = 900 \text{ rpm}$).	109
Figure 3-14. Pertes thermiques en fonction de la température de l'eau.....	109
Figure 3-15. Chauffage d'eau en continu sans « tuning » de l'applicateur ($T_a = 21,5 + 0,5^{\circ}\text{C}$, $N = 900 \text{ rpm}$).	111
Figure 3-16. Chauffage d'eau en continu avec « tuning » de l'applicateur ($T_a = 21,5 + 0,5^{\circ}\text{C}$, $N = 900 \text{ rpm}$).	112
Figure 3-17. Chauffage micro-ondes en continu d'un mélange de produits à puissances fixes. $q = 126 \text{ ml/min}$	116
Figure 3-18. Comparaison des conversions expérimentale-modèle pour un test d'estérification sous micro-ondes à puissance fixe. $T = 77$ et $87,5^{\circ}\text{C}$, $\theta_0 = 0,1$, $\tau = 4 \text{ min}$, $q = 30 \text{ ml/min}$, $W_{\text{cat}} = 8,9 \text{ g}$, $P_i = 150-170 \text{ W}$, $N = 900 \text{ rpm}$	117
Figure 3-19. Comparaison des conversions expérimentale-modèle pour un test d'estérification sous micro-ondes à T contrôlée.	118
Figure 3-20. Courbe de parité des vitesses pour l'ensemble des tests d'estérification sous MO en continu.....	118
Figure 3-21. Comparaison des conversions expérimentale-modèle pour un test d'estérification sous micro-ondes en batch. $T = 90^{\circ}\text{C}$, $\theta_0 = 8,8$, $W_{\text{cat}} = 3 \text{ g}$, $\chi_{\text{Mass,CAT}} = 0,04$, $P_i = 0-1,2 \text{ kW}$, $N = 900 \text{ rpm}$	119
Figure 3-22. Courbe de parité des conversions pour l'ensemble des tests d'estérification sous MO en batch. ..	120
Figure 3-23. Conversions expérimentales Vs modèle pour des tests d'estérification en batch avec le catalyseur Dowex 50Wx8-200. $T_{\text{test1}} = 97^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{test2}} = 80^{\circ}\text{C}$, $\theta_0 = 8,8$, $W_{\text{cat}} = 3 \text{ g}$, $\chi_{\text{Mass,CAT}} = 0,03$, $P_i = 0-1,2 \text{ kW}$, $N = 900 \text{ rpm}$. .	121
Figure 3-24. Vitesses de chauffage de l'heptane à différentes charges de catalyseur. $P_i = 200 \text{ W}$	122
Figure 3-25. Comparaisons micro-ondes/chauffage électrique avec la réaction d'estérification en milieu peu polaire. $T = 80^{\circ}\text{C}$, $\chi_{\text{Mass,CAT}} = 0,04$, $P_i = 0-1,2 \text{ kW}$, $N = 900 \text{ rpm}$	123
Figure 4-1. Cuves agitées micro-ondes monomode : ouverte sur le liquide (a) fermée avec recirculation totale du liquide (b) et ouverte sur le liquide avec recirculation partielle (c).	135
Figure 4-2. Cuves agitées micro-ondes monomode : en cascade, ouvertes côté liquide (a) en parallèle, fermées, avec recirculation du liquide (b).	135
Figure 4-3. Cuves agitées micro-ondes à l'extérieur des guides, avec générateur unique (a) et multiples (b). ..	136
Figure 4-4. Cuve agitée micro-ondes avec ligne à pertes.....	136

Figure 4-5. Zones de chauffage d'une micro-onde dans un diélectrique.....	137
Figure 4-6. Distribution du champ électrique pour un absorbant faible dans une cuve agitée monomode.	138
Figure 4-7. Zone de chauffage effective pour une onde progressive.	138
Figure 4-8. Exemple de fractionnement de la puissance (NG=3) et de localisation des générateurs micro-ondes pour une cuve agitée multimodes.	145
Figure 4-9. Etapes globales d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes.....	147
Figure 4-10. Méthodologie d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes (a).....	148
Figure 4-11. Méthodologie d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes (b).....	149
Figure 4-12. Méthodologie d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes (c).....	150
Figure Annexe 1. Spectre diélectrique pour l'eau et pour des alcools en fonction de la fréquence (ϵ'). ⁽³⁴⁾	170
Figure Annexe 2. Spectre diélectrique pour l'eau et pour des alcools en fonction de la fréquence (ϵ''). ⁽³⁴⁾	171
Figure Annexe 3. Variation des propriétés diélectriques de l'éthanol en fonction de la température et de la fréquence. ⁽³⁴⁾	173
Figure Annexe 4. Variation des propriétés diélectriques du méthanol en fonction de la température et de la fréquence. ⁽³⁴⁾	173
Figure Annexe 5. Influence de la concentration de NaCl dans la variation de ϵ et ϵ'' de l'eau selon la fréquence. ⁽¹⁰⁴⁾	175
Figure Annexe 6. Tangente delta de solvants en fonction de la température à 2.45 GHz. ⁽⁴²⁾	175
Figure Annexe 7. Chromatogramme typiquement obtenu pour les espèces réactionnelles et l'étalon interne.	176
Figure Annexe 8. Conditions d'analyse et description de la colonne chromatographique.....	176
Figure Annexe 9. Conditions opératoires du four du chromatographe.	177
Figure Annexe 10. Conditions opératoires de l'entrée en colonne et du détecteur FID du chromatographe.	177
Figure Annexe 11. Vérification de la pureté de l'acide acétique.	177
Figure Annexe 12. Vérification de la pureté du pentanol.	177
Figure Annexe 13. Vérification de la pureté de l'acétate de pentyle.....	178
Figure Annexe 14. Vérification de la pureté de l'heptane.	178
Figure Annexe 15. Courbe d'étalonnage de l'acide acétique.	178
Figure Annexe 16. Courbes d'étalonnage du pentanol (a) et de l'acétate de pentyle (b).	178
Figure Annexe 25. Certificat d'étalonnage du capteur de température optique.	182
Figure Annexe 26. Validation de l'étalonnage des mesures de température dans le pilote micro-ondes.....	183
Figure Annexe 27. Courbes d'étalonnage des puissances dans l'applicateur micro-ondes : (a) puissance incidente lue Vs puissance incidente mesurée ; (b) puissance incidente lue Vs puissance réfléchie lue.	183

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Profondeur de pénétration dans l'eau à 2,45 GHz. ^(8, 108)	24
Tableau 1-2. Propriétés diélectriques de différents solvants à 2.45 GHz et 25°C. ⁽⁴²⁾	28
Tableau 1-3. Catégorisation énergétique de la radiation micro-ondes (2,45 GHz). ⁽¹¹²⁾	38
Tableau 1-4. Comparaison du chauffage micro-ondes avec le chauffage classique.....	64
Tableau 1-5. Comparaison des valeurs de propriétés diélectriques publiées pour certains composés.	65
Tableau 2-1. Réactions cibles sélectionnées dans l'étape bibliographique.....	73
Tableau 2-2. Coûts d'un test pour les réactions de Lee et Liu avec les mêmes concentrations des espèces.....	81
Tableau 2-3. Caractéristiques du Dowex 50Wx8-100. ⁽¹²⁰⁾	83
Tableau 2-4. Conditions opératoires pour les tests d'estérification avec chauffage électrique.....	85
Tableau 3-1. Conditions opératoire réalisables avec le pilote micro-ondes.....	97
Tableau 3-2. Propriétés physiques de l'eau et caractéristiques hydrodynamiques du réacteur à 20 et 97°C.	100
Tableau 3-3. Moments de la fonction DTS à 900 rpm et 110 ml/min.	103
Tableau 4. Résultats des tests de chauffage d'eau en mode fermé. ($T_a = 21,5 + 0,5$ °C, $N = 900$ rpm).	110
Tableau 3-5. Résultats des tests de chauffage d'eau en mode batch. ($T_a = 21,5 + 0,5$ °C, $N = 900$ rpm).	111
Tableau 6. Résultats des tests de chauffage d'eau en continu avec «tuning» de l'applicateur.	112
Tableau 3-7. Efficacités de chauffage d'un mélange de composés à P_i variable. $q = 126$ ml/min, $T_{entrée} = 21.3$ °C.	116
Tableau 3-8. Conditions opératoires des tests d'estérification sous MO en continu.	117

Tableau 3-9. Conditions opératoires des tests d'estérification sous MO en batch.	119
Tableau 3-10. Efficacités micro-ondes typiques pour les tests chimiques en batch et en continu.	124
Tableau 4-1. Températures maximales d'opération des matériaux composant le réacteur MO de laboratoire	140
Tableau 4-2. Températures d'ébullition des mélanges réactionnels pour la réaction cible.	141
Tableau 4-3. Gamme de générateurs micro-ondes disponibles chez Sairem. ⁽¹¹⁹⁾	143
Tableau Annexe 1. Propriétés diélectriques de solvants typiques en fonction de la fréquence. ⁽⁷⁴⁾	169
Tableau Annexe 2. Propriétés diélectriques de solvants utilisés en synthèse organique. ⁽⁶⁷⁾	169
Tableau Annexe 3. Temps de relaxation à 20°C et propriétés diélectriques d'alcools aliphatiques et de l'eau. ⁽³⁴⁾	170
Tableau Annexe 4. Temps de relaxation et propriétés diélectriques de composés aromatiques simples. ⁽³⁴⁾	171
Tableau Annexe 5. Temps de relaxation et propriétés diélectriques de trois méthoxybenzylamines. ⁽³⁴⁾	171
Tableau Annexe 6. Temps de relaxation et tangente de l'angle de pertes de quelques nitriles, esters, acides carboxyliques, cétones et chlorohydrocarbures. ⁽³⁴⁾	172
Tableau Annexe 7. Temps et fréquences de relaxation de l'éthanol et du butanol à 2,45 GHz en fonction de la température. ⁽³⁴⁾	173
Tableau Annexe 8. Temps de relaxation et propriétés diélectriques du propanol et du méthanol à 2,45 GHz en fonction de la température. ⁽³⁴⁾	174
Tableau Annexe 9. Temps de relaxation et propriétés diélectriques de glycols. ⁽³⁴⁾	174
Tableau Annexe 10. Valeurs des propriétés diélectriques de quelques solvants selon la fréquence. ⁽³⁴⁾	174
Tableau Annexe 11. paramètre binaires du modèle NRTL pour l'acide acétique (1) / le pentanol (2) / acétate de pentyle (3) / eau (4) . ⁽⁶³⁾	180
Tableau Annexe 12. Conditions d'opération pour les tests micro-ondes en réacteur fermé.....	191
Tableau Annexe 13. Conditions d'opération pour les tests micro-ondes en continu.....	191

Introduction

La synthèse chimique utilisant les micro-ondes, introduite à la fin des années 80, est maintenant une application mature qui est passée d'une curiosité de laboratoire à une technique bien établie, populaire dans les laboratoires de recherche académiques et industriels. Le manque d'intérêt pour cette technologie dans les années 90 était dû, d'une part, à la carence générale des connaissances de base sur l'interaction des micro-ondes avec la matière, et, d'autre part, aux limitations du contrôle et du suivi des réactions qui conduisaient à des problèmes de reproductibilité.

Depuis le début des années 2000, avec l'arrivée des premiers réacteurs micro-ondes monomode dans les laboratoires de recherche académique, le nombre de publications concernant la synthèse organique assistée par micro-ondes (Microwave Assisted Organic Synthesis : MAOS) est monté à 3000 fin 2005. Ceci suggère que dans les années à venir, un nombre considérable de chimistes utiliseront les micro-ondes comme une technique standard pour chauffer des milieux réactifs à l'échelle du laboratoire.

La nouvelle génération de réacteurs micro-ondes de laboratoire commerciaux permet de contrôler la température, la pression, la puissance fournie et les débits d'alimentation. Ceci facilite dans certains cas le développement de protocoles expérimentaux reproductibles. La conséquence de ces développements technologiques est l'utilisation de plus en plus courante par de nombreux groupes de recherche de la technologie MAOS pour l'optimisation rapide de réactions, pour la synthèse efficace de nouvelles entités et pour l'exploration de la réactivité chimique.

Cette nouvelle génération de réacteurs micro-ondes rend aussi possible l'extrapolation des quantités produites à l'échelle de laboratoire vers des productions à l'échelle du kilogramme par jour. A leur tour, ces petites productions ont attiré l'attention de fabricants de technologie micro-ondes industrielle, comme Sairem, qui portent un intérêt croissant à la synthèse chimique sous micro-ondes pour des productions plus importantes. Ceci ouvre les portes au développement technologique à l'échelle industrielle des réacteurs micro-ondes. Par ailleurs, dans le cadre de l'intensification des procédés, le chauffage sélectif et instantané par micro-ondes offre des avantages potentiels qui réduiraient les besoins en apport énergétique et en matière première et qui, éventuellement, conduiraient à l'obtention de produits plus purs.

Malgré les nombreuses expérimentations de laboratoire, et en excluant les extrapolations incrémentielles fastidieuses, il n'existe pas à ce jour de méthodologies d'extrapolation des réacteurs micro-ondes à l'échelle industriel. Ceci est dû au manque de connaissance sur les mécanismes physico-chimiques intrinsèques de cette activation et aux difficultés représentées par la modélisation des réacteurs micro-ondes.

Dans ce contexte, l'objectif global de ce projet est de développer une méthodologie d'extrapolation des réacteurs micro-ondes de type cuve agitée à une échelle industrielle. Cette méthodologie sera construite à la fois à l'aide d'expérimentations réalisées avec un pilote de laboratoire et à l'aide de la théorie et de la technologie des micro-ondes.

Pour ce projet, soutenu par la Région Rhône Alpes et le Pôle de Compétitivité Chimie-Environnement Rhône-Alpes (Axelera), un partenariat a été établi entre notre laboratoire (le LGPC : Laboratoire de Génie des Procédés) et deux PME : Processium, société experte en génie des procédés connaissant le marché industriel, et Sairem, fabricant d'équipements micro-ondes pour des applications industriels variées. Chacun des partenaires apporte son expertise, formant ainsi une équipe pluridisciplinaire compétente pour proposer des solutions effectives pour les réacteurs micro-ondes industriels.

1 Etat de l'Art

Dans ce chapitre nous exposons dans un premier temps les concepts de base sur la physique des micro-ondes (MO), sur ses interactions avec la matière et sur la technologie MO existante. Ensuite, nous abordons l'application des MO en synthèse organique et son influence sur le déroulement des réactions. Subséquemment, nous décrivons les différents types de réacteurs MO de laboratoire, ainsi que l'état de l'art sur l'extrapolation des réacteurs MO et les moyens de simulation numériques existants. Enfin, nous résumons les verrous scientifiques et technologiques et présentons les objectifs et la méthodologie utilisée pour ce travail.

1.1 Ondes électromagnétiques et micro-ondes

Une onde électromagnétique (EM) est produite par le mouvement de particules chargées. Les charges produisent des champs électriques variables, tandis que leurs mouvements induisent des champs magnétiques variables. Ainsi, les ondes EM sont définies comme la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétique dans l'espace. Les deux champs sont perpendiculaires et la direction de propagation est aussi perpendiculaire à eux :

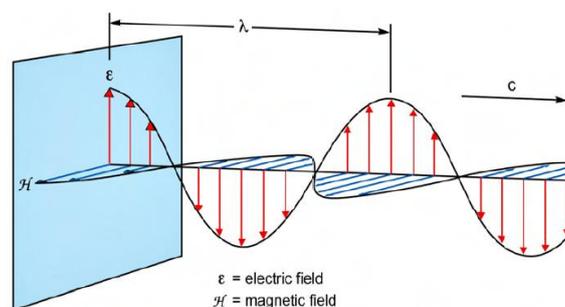


Figure 1-1. Propagation du champ électromagnétique. ⁽⁴²⁾

Une onde est caractérisée par sa vitesse c (m/s), sa fréquence f (s^{-1}) et/ou sa longueur d'onde λ (m) :

$$c = \lambda \cdot f \quad (\text{Eq. 1-1})$$

Dans le vide, les ondes EM se propagent à une vitesse maximale égale à la vitesse de la lumière ($c = 2,99 \times 10^8$ km/s). Les MO présentent des longueurs d'onde de 0,1 à 100 cm et donc des fréquences de 300 MHz à 300 GHz^(8, 42, 50, 92, 103, 112). Dans le spectre EM, les MO se trouvent entre les ondes radio et l'infrarouge (IR). Les MO et les Radiofréquences (RF) sont employées largement en télécommunications, positionnement et détection (radio, télévision, téléphonie GSM, radars, etc.).

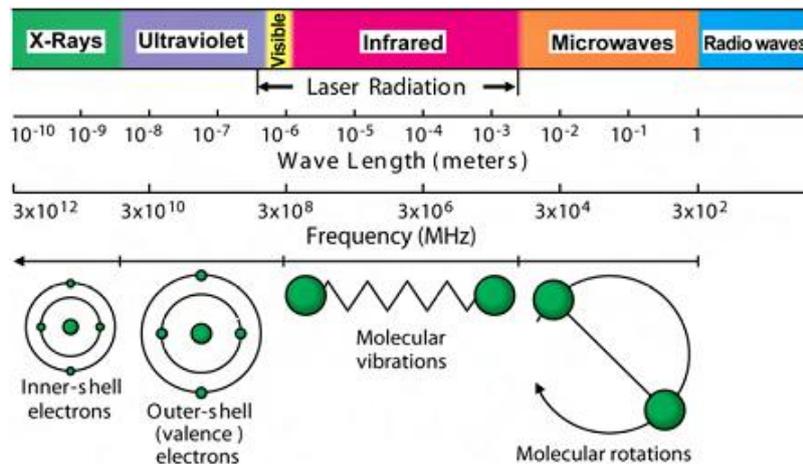


Figure 1-2. Spectre électromagnétique.⁽⁴²⁾

Les fréquences MO utilisées dans les équipements industriels, de recherche et médicaux (appelées « fréquences ISM »), sont en général de 915 MHz (33 cm) et 2,45 GHz (12.2 cm)^(105, 112). Ces fréquences ont été définies par les autorités de régulation, afin d'éviter les interférences avec les télécommunications et les équipements militaires et navals⁽¹¹²⁾. Les normes spécifiques qui régulent l'utilisation des MO en appareillages industriels, ainsi que l'exposition des utilisateurs, sont présentées en Annexe A.

1.2 Description de l'interaction des micro-ondes avec la matière

Le champ électrique MO est à la source du chauffage de certaines matrices, dont des composés chimiques liquides et solides. Le chauffage par le champ magnétique a lieu, par exemple, dans des oxydes métalliques ⁽¹⁰⁵⁾. Le chauffage micro-ondes est quantifié par deux paramètres physiques complexes, qui sont la permittivité diélectrique ϵ^* , laquelle sera décrite dans ce rapport, et la susceptibilité magnétique, μ^* .

L'interaction d'un champ électrique avec un matériau diélectrique a son origine dans la réponse des charges des particules face au champ appliqué. Le déplacement des charges origine des dipôles induits dû au déplacement d'électrons autour du noyau (polarisation électronique, α_e) ou au déplacement relatif du noyau atomique dû à l'inégalité dans la distribution des charges de la molécule (polarisation atomique, α_a). En plus des dipôles induits, les diélectriques polaires présentent des dipôles permanents dus à la distribution asymétrique des charges dans une molécule. Ces dipôles tendent à se réorienter avec le champ électrique changeant, donnant lieu à la polarisation d'orientation ou dipolaire, α_d . Enfin, l'augmentation des charges dans les interfaces entre les composés d'un système hétérogène donnent lieu à la polarisation interfaciale ou de Maxwell-Wagner, α_i . ^(72, 74)

La polarisabilité α_t du milieu comprend ces différentes composantes de la polarisation :

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad \text{(Eq. 1-2)}$$

Les processus de polarisation-dépolarisation liés à α_e et à α_a sont très rapides par rapport aux fréquences MO et donc ces effets ne contribuent pas au chauffage diélectrique ⁽⁷⁴⁾. L'influence de α_i est observée pour des fréquences $f < 50$ MHz et son importance dans la région MO n'est pas bien définie ^(72, 74). Pour les milieux hétérogènes chargés en phases conductrices, les pertes par conductivité de courant continu seront importantes ⁽⁷²⁾.

Le chauffage micro-ondes, appelé aussi chauffage diélectrique, s'effectue par deux mécanismes principaux : polarisation dipolaire et pertes par conduction.

1.2.1 Mécanisme de polarisation dipolaire et propriétés diélectriques

Dans un milieu dense tel qu'un liquide, les molécules sont très proches les unes des autres et l'alignement instantané de tous les dipôles avec le champ est impossible. Les vibrations, chocs et frictions entre les molécules provoquent une augmentation de la température^(67, 81). Sous rayonnement MO à une puissance de 150 W, l'eau chauffe rapidement alors que le dioxane, peu polaire, mais de viscosité comparable, ne chauffe que très peu (Figure 1-4).⁽⁶⁷⁾

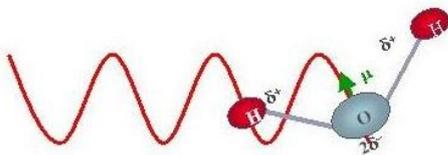


Figure 1-3. Alignement d'une molécule d'eau avec le champ.

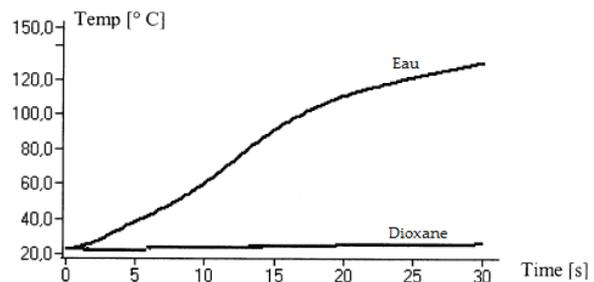


Figure 1-4. Augmentation de la température de l'eau et du dioxane (150 W).⁽⁶⁷⁾

Dans un gaz polaire, les distances intermoléculaires sont importantes, l'alignement avec le champ électrique appliqué sera rapide et nous n'observerons pas d'augmentation importante de la température du milieu. Dans un solide polaire, les forces d'attraction intermoléculaires sont très importantes. L'alignement des molécules avec le champ est difficile et ce sont les vibrations occasionnées qui conduisent à un certain chauffage diélectrique.⁽⁶⁷⁾

A des fréquences très élevées, les molécules polaires n'ont pas le temps de s'aligner avec le champ et il n'y a donc pas de chauffage. En revanche, à très basse fréquence, le mouvement des molécules peut être en phase avec le champ oscillant et le chauffage global est faible. Les gammes de fréquences en chauffage MO sont assez basses pour que les molécules aient le temps de répondre, et assez hautes pour qu'elles n'aient pas le temps de s'aligner correctement avec le champ, donnant lieu au chauffage diélectrique^(67, 74). L'aptitude au chauffage MO d'un milieu est quantifiée par ses propriétés diélectriques.

En accord avec la théorie de Maxwell, l'orientation des dipôles (ou transfert de charges) est équivalent au transfert de courant. Pour un diélectrique idéal sous MO, il n'y a pas de retard entre l'orientation des molécules et les variations du voltage alternatif ; le courant de déplacement I est déphasé de 90° par rapport au champ électrique E (Figure 1-6a) ⁽³⁴⁾.

La somme de tous les moments dipolaires contenus dans un volume donne lieu à une densité de charge, nommée champ de polarisation, P , défini comme ⁽⁷²⁾ :

$$P = (\epsilon' - 1)\epsilon_0 E \quad (\text{Eq. 1-3})$$

avec : ϵ' = constante diélectrique ou permittivité relative du milieu
 ϵ_0 = constante diélectrique dans le vide = 1

Dans la gamme des fréquences micro-ondes, les rotations partielles des molécules polaires, dues aux couples exercés, ont un retard par rapport aux oscillations du champ électrique. Le déplacement de phase résultant, δ , appelé l'angle de pertes, (Figure 1-5) induit une composante $I \sin(\delta)$ (Figure 1-6b) donnant lieu au chauffage par pertes diélectriques. ⁽³⁴⁾

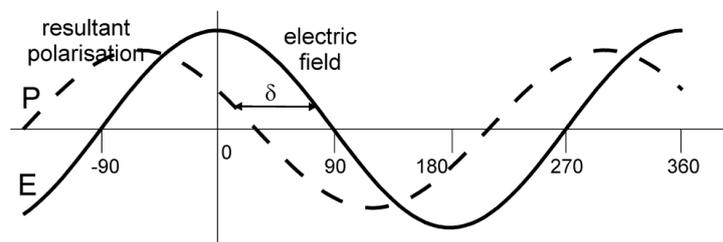


Figure 1-5. Diagramme de phases : retard de la polarisation (P) par rapport au champ électrique (E), de phase δ . ⁽⁸⁾

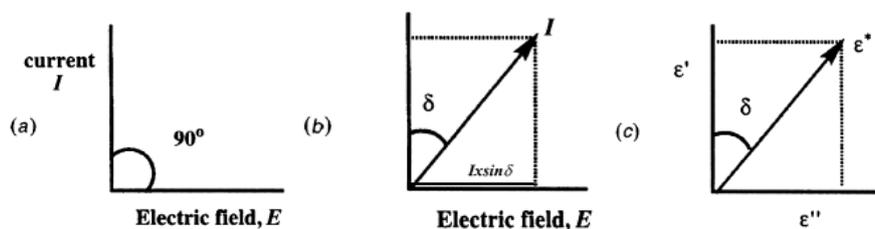


Figure 1-6. Diagramme de phases pour : (a) diélectrique idéal ; (b) diélectrique avec déphase ; (c) relation entre δ , ϵ^* , ϵ' et ϵ'' . ⁽³⁴⁾

Compte tenu du déphasage, le constant diélectrique complexe ϵ^* est donnée par ⁽⁷²⁾ :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{Eq. 1-4})$$

où : ε'' = facteur de pertes

Le diagramme de phases (*Figure 1-6c*) donne la tangente de l'angle de pertes ou facteur de dissipation, $\text{tg}(\delta)$, qui relie l'angle de pertes, δ , la constante diélectrique, ε' , et le facteur de pertes, ε'' ,⁽⁶⁷⁾ :

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{Eq. 1-5})$$

Pour un liquide polaire avec un temps de relaxation unique, la permittivité complexe ε^* définie par (Eq. 1-4) peut être décrite par cette équation de Debye^(34, 72, 105) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{Eq. 1-6})$$

où : ε_∞ = permittivité à hautes fréquences
 ε_s = permittivité statique
 ω = fréquence angulaire = $2\pi f$
 τ = temps de relaxation

Si un milieu composé d'une molécule polaire est soumis à un champ électrique statique, les dipôles s'alignent avec le champ. Si le champ est soudain arrêté, les molécules n'adoptent pas immédiatement leurs orientations aléatoires⁽³⁴⁾. Le temps de relaxation, τ est le temps pris par les dipôles pour être polarisés et ensuite dépolarisés⁽³⁴⁾. Il représente le temps caractéristique de réorientation des moments dipolaires dans la direction du champ⁽¹⁰⁵⁾.

L'équation (Eq. 1-6) peut être séparée dans sa partie réelle et imaginaire. Il en résulte les définitions de la constante diélectrique ε' et du facteur de pertes ε'' ^(105, 74, 34, 72) :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{Eq. 1-7})$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{Eq. 1-8})$$

Pour une molécule sphérique ou quasi-sphérique de ratio r en rotation dans un milieu de viscosité η à une température T , le temps de relaxation est donné par l'expression de Debye dérivée du théorème de Stokes ^(34, 72, 74, 105) :

$$\tau = 4\pi r^3 \eta / kT \quad (\text{Eq. 1-9})$$

où : k = constante de Boltzmann = $1,380 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹

Dans la pratique, beaucoup de diélectriques présentent des temps de relaxation supérieurs à ceux calculés à partir de l'expression de Debye ⁽⁷²⁾. Les temps de relaxation des molécules organiques sont typiquement de l'ordre de quelques picosecondes ⁽¹⁰⁵⁾.

La constante diélectrique, ϵ' , est une mesure de la polarisabilité du matériau, laquelle caractérise la facilité des MO à se propager dans le matériau. Les facteurs de pertes, ϵ'' , et de dissipation, $\text{tg}(\delta)$, quantifient la capacité d'un matériau à convertir l'énergie du champ MO en chaleur ; ils mesurent donc le couplage énergétique ^(74, 67, 81). Les propriétés diélectriques d'un milieu varient avec la fréquence d'irradiation et avec la température, comme nous l'illustrerons ultérieurement. Pour les molécules non polaires la variation des propriétés diélectriques avec la température est faible, contrairement aux molécules polaires pour lesquelles l'augmentation de la température accroît les mouvements moléculaires, réduisant ainsi la capacité des dipôles à s'orienter avec le champ électrique ⁽¹⁰⁴⁾.

1.2.2 Mécanisme de pertes par conduction et effet combiné des mécanismes

Les produits porteurs de charges libres, comme les ions ou les particules chargées, peuvent être chauffés sous l'action d'un champ électrique ^(72, 74, 105, 34, 92). Ceci est dû au mécanisme de conduction ionique. Des ions en solution se déplacent plus rapidement sous l'influence d'un champ électrique (*Figure 1-7*), ce qui conduit à des collisions plus énergétiques, transformant ainsi l'énergie cinétique en chaleur.

Une approche générale de la polarisation interfaciale a été considérée par Maxwell et Wagner, donnant la permittivité complexe ϵ^*_i , pour ce mécanisme de chauffage ^(72, 74):

$$\epsilon^*_i = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (\text{Eq. 1-10})$$

où : σ = conductivité de la phase conductrice (Sm^{-1})

La partie réelle de ϵ^*_i correspond à la constante diélectrique ϵ' décrite par la théorie de Debye (Eq. 1-7). La partie complexe comporte non seulement la réponse au temps de relaxation unique (Eq. 1-8), mais aussi un terme dû à la conductivité de courant continu. Le facteur de pertes ϵ''_i résultant de la conductivité ionique est donné donc par :

$$\epsilon''_i = \sigma / \omega\epsilon_0 \quad (\text{Eq. 1-11})$$

Pour les solutions aqueuses contenant des espèces ioniques, le chauffage diélectrique est dû à l'effet combiné de la polarisation dipolaire et des pertes par conduction :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j(\epsilon'' + \sigma / \omega\epsilon_0) \quad (\text{Eq. 1-12})$$

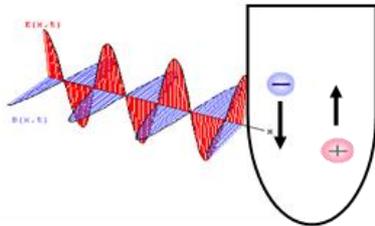


Figure 1-7. Déplacement d'ions sous un champ micro-ondes

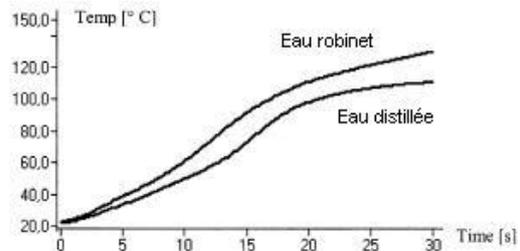


Figure 1-8. Conduction ionique dans l'eau à 150 W. ⁽⁶⁷⁾

Pour des solutions hautement chargées en particules conductrices, le terme conductif peut dominer les pertes diélectriques ^(72, 74). Sous MO à 150 W, la température finale d'un échantillon d'eau potable d'un réseau de distribution sera plus importante que celle d'un échantillon contenant de l'eau distillée, comme illustré Figure 1-8 ⁽⁶⁷⁾. L'ion hydroxyde OH^- est un exemple d'espèce avec des caractéristiques dipolaires et ioniques. Des solides avec des pertes par conduction élevées, comme le noir de charbon, peuvent être utilisés comme additifs pour induire des pertes diélectriques dans des milieux peu réceptifs des MO ⁽¹⁰⁵⁾.

1.2.3 Profondeur de pénétration

Les MO pénétrant dans un diélectrique perdent progressivement leur énergie par absorption, suivant une décroissance exponentielle en fonction de la distance z parcourue (Figure 1-9). A partir des lois de Maxwell, l'atténuation du champ électrique E est donnée par ⁽⁷²⁾ :

$$E = E_{\max} e^{-\alpha z} \quad (\text{Eq. 1-13})$$

Où : E_{\max} = champ électrique maximal (V/m)
 α = facteur d'atténuation de l'onde

Comme nous verrons dans la section suivante, la puissance dissipée est proportionnelle au carré du champ électrique. Alors, l'atténuation de la puissance suit la forme ⁽⁷²⁾ :

$$P \propto e^{-2\alpha z} \quad (\text{Eq. 1-14})$$

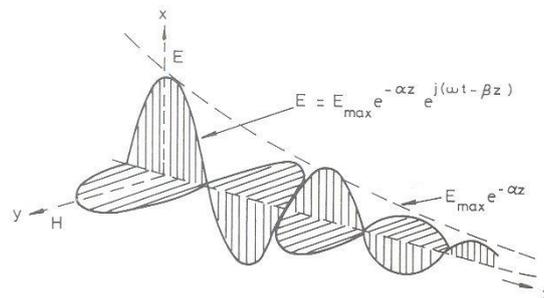


Figure 1-9. Propagation d'une onde plane dans un milieu diélectrique. ⁽⁷²⁾

La profondeur de pénétration des MO dans un milieu, D_p , est définie comme la distance à laquelle la puissance chute à $1/e$ de sa valeur par rapport au point d'entrée dans ce milieu ⁽⁷²⁾ :

$$D_p = \frac{1}{2\alpha} \quad (\text{Eq. 1-15})$$

Alors, à une distance égale à D_p , environ 63% de la puissance initiale a été absorbée ^(8, 72, 74, 81). L'expression générale pour D_p est donnée par :

$$Dp = \frac{\lambda_o}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'}} \left[\left(1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2 \right)^{1/2} - 1 \right]^{-1/2} \quad (\text{Eq. 1-16})$$

avec : λ_o = longueur d'onde dans l'air (12,25 cm à 2,45 GHz et 32,79 cm à 915 MHz)

Généralement, Dp est calculée à partir de sa forme simplifiée (Eq. 1-7), qui est cependant uniquement valable pour des diélectriques avec des pertes faibles, où $(\varepsilon''/\varepsilon') \ll 1$ ⁽⁷²⁾ :

$$Dp = \frac{\lambda_o}{2\pi} \frac{\sqrt{\varepsilon'}}{\varepsilon''} \quad (\text{Eq. 1-17})$$

Dp sera plus importante pour des matériaux avec des pertes diélectriques faibles et elle augmente avec la longueur d'onde (diminue avec la fréquence). Pour l'eau, les variations avec la température des valeurs de ε' et de ε'' se traduisent par une diminution de Dp (Tableau 1-1).

T (°C)	<u>3</u>	<u>25</u>	<u>60</u>	<u>95</u>
Dp (cm)	<u>0,6</u>	<u>1,4</u>	<u>4,0</u>	<u>5,7</u>

Tableau 1-1. Profondeur de pénétration dans l'eau à 2,45 GHz. ^(8, 108)

1.2.4 Puissance absorbée et performance énergétique

L'absorption de la puissance micro-ondes varie dans l'espace, avec des zones de haute et de basse puissance. La Figure 1-10 illustre un diélectrique de longueur égale à $\lambda/2$ qui est soumis à une irradiation de champ maximal Ea . Les aires du matériau soumises à des champs dont l'intensité correspond à la moitié du champ maximal, $Ea/2$, absorbent moins d'énergie que les zones soumises au champ maximal. Dans ce cas, une quasi-homogénéité du chauffage est obtenue pour une petite partie du matériau d'une dimension approximative de $\lambda/6$ ⁽⁹²⁾.

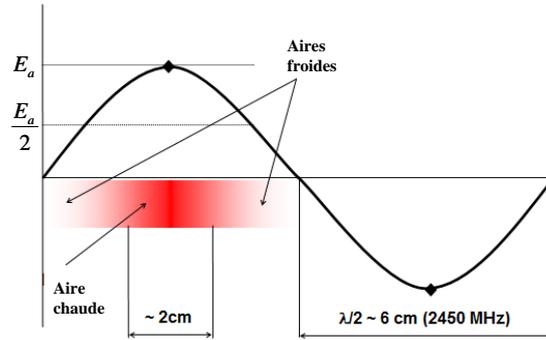


Figure 1-10. Influence de la longueur d'onde dans l'homogénéité de chauffage ⁽⁹²⁾.

En partant de la loi de courant de Maxwell ⁽⁷²⁾,

$$\nabla \times H = J + j\omega\epsilon_0\epsilon'' E \quad (\text{Eq. 1-18})$$

avec : H = champ magnétique
J = densité de courant

on arrive à une expression pour calculer la puissance par unité de volume absorbée par un diélectrique, en considérant un champ électrique constant ⁽⁷²⁾ :

$$P_{\text{VOL}} = \omega\epsilon_0\epsilon'' |E(\epsilon'')|^2 \quad (\text{Eq. 1-19})$$

Le champ électrique **E** dépend de la forme de l'échantillon irradié, des propriétés diélectriques du matériau et des dimensions de la cavité. Il n'est pas constant ni facile à définir ⁽⁸⁾.

Nous pouvons définir le rendement énergétique η d'une application MO, comme le rapport entre la puissance absorbée par le matériau, P_{abs} , et la puissance émise par le générateur, P_{MO} :

$$P_{\text{abs}} = \eta \cdot P_{\text{MO}} \quad \text{avec } 0 < \eta \leq 1 \quad (\text{Eq. 1-20})$$

D'autres rendements peuvent être définis en fonction de l'application et du type d'information recherchée. Par exemple, nous pouvons calculer l'efficacité de la conversion de l'énergie électrique en énergie micro-ondes, ainsi que la performance électrique totale en

termes de puissance absorbée par le matériau par rapport à la puissance électrique totale utilisée.

La société Sairem propose une technologie permettant de connaître la puissance fournie par le générateur, ainsi que la puissance réfléchiée par le système. Avec ces données, une efficacité énergétique peut être directement estimée.

1.2.5 Classification des matériaux selon leur comportement diélectrique

Le passage d'une MO d'un milieu à un autre suppose une discontinuité diélectrique qui occasionne des ondes réfléchies dont l'amplitude sera aussi importante que la différence des permittivités des deux milieux sera plus élevée. L'onde incidente change sa longueur d'onde quand elle pénètre dans le milieu. La longueur d'onde dans le milieu λ_m est toujours inférieure à la longueur d'onde incidente transmise dans l'air ⁽⁴⁷⁾ :

$$\lambda_m = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon'}} \quad (\text{Eq. 1-21})$$

Les matériaux isolants peuvent être utilisés comme matériaux de construction pour les réacteurs et on les appelle souvent « matériaux transparents aux micro-ondes » (ex. : quartz, certains types de verre, certains polymères comme le téflon). L'onde traverse le milieu sans perte d'amplitude (*Figure 1-11.a*). Le matériau se comporte comme un isolant.

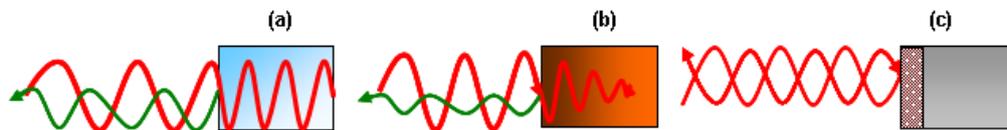


Figure 1-11. Pénétration des MO dans un milieu isolant (a), diélectrique (b) et métallique (c).

Pour les matériaux diélectriques (absorbants des MO), l'amplitude décroît progressivement en fonction des propriétés diélectriques du milieu (*Figure 1-11.b*). Le matériau se comporte comme un atténuateur. Dans le cas d'un matériau métallique la quasi-totalité de la radiation MO est réfléchiée par la surface du matériau (*Figure 1-11.c*). En réponse au champ électrique,

les électrons bougent librement sur la surface du matériau et le flux électronique peut chauffer le matériau par chauffage résistif (ohmique). La portion d'onde transmise est dissipée dans une épaisseur très faible, connue comme la « profondeur de peau ». ^(8, 67)

Dans le cas d'un réacteur micro-ondes, en plus des propriétés physiques et diélectriques du milieu, la géométrie du réacteur, l'hydrodynamique et le volume de matière influencent les caractéristiques du chauffage. Les propriétés diélectriques du mélange réactionnel, dépendant de la température et de la composition, peuvent évoluer avec l'avancement de la réaction.

1.2.6 Valeurs des propriétés diélectriques des composés chimiques

Le *Tableau 1-2* donne les propriétés diélectriques de 30 composés organiques, mesurées à 2,45 GHz et à température ambiante par le fabricant CEM ⁽⁴²⁾. A cette température, les matériaux sont usuellement classés en trois catégories : les absorbants forts $\epsilon'' \geq 14$, les absorbants faibles $\epsilon'' \leq 1$ et les absorbants moyens $1 < \epsilon'' < 14$ ⁽⁴²⁾. En général, les valeurs de ϵ' et de ϵ'' des composés organiques diminuent avec la température (*Figure 1-12* et *Figure 1-13*). Dans ces cas, l'augmentation de la température provoque une diminution dans l'efficacité du couplage des micro-ondes avec le milieu. Parmi les différentes propriétés diélectriques, c'est ϵ'' qui intervient majoritairement dans le couplage d'une substance avec les micro-ondes.

Si le facteur de pertes ϵ'' du milieu réactionnel augmente avec la température, le couplage avec les micro-ondes sera plus efficace, ce qui est économiquement rentable. Nonobstant, ceci produirait une augmentation de l'absorption des micro-ondes et donc une vitesse de chauffage plus rapide avec le risque d'emballlement thermique. L'amélioration du couplage des micro-ondes avec l'augmentation de la température pourrait être souhaitée pour certaines applications, comme le chauffage sélectif du catalyseur, mais pourrait tout de même poser des problèmes de sécurité et, selon le type de chimie mise en œuvre, des problèmes de sélectivité liés à la formation de produits secondaires.

Solvent (bp °C)	Dielectric Constant (ϵ')	Solvent	Tan δ	Solvent	Dielectric Loss (ϵ'')
Water (100)	80.4	Ethylene Glycol	1.350	Ethylene Glycol	49.950
Formic Acid (100)	58.5	Ethanol	.941	Formic Acid	42.237
DMSO (189)	45.0	DMSO	.825	DMSO	37.125
DMF (153)	37.7	2-Propanol	.799	Ethanol	22.866
Acetonitrile (82)	37.5	1-Propanol	.757	Methanol	21.483
Ethylene Glycol (197)	37.0	Formic Acid	.722	Nitrobenzene	20.497
Nitromethane (101)	36.0	Methanol	.659	1-Propanol	15.216
Nitrobenzene (202)	34.8	Nitrobenzene	.589	2-Propanol	14.622
Methanol (65)	32.6	1-Butanol	.571	Water	9.889
NMP (215)	32.2	Isobutanol	.522	1-Butanol	9.764
Ethanol (78)	24.3	2-Butanol	.447	NMP	8.855
Acetone (56)	20.7	2-Methoxyethanol	.410	Isobutanol	8.248
1-Propanol (97)	20.1	o-Dichlorobenzene	.280	2-Butanol	7.063
MEK (80)	18.5	NMP	.275	2-Methoxyethanol	6.929
2-Propanol (82)	18.3	Acetic Acid	.174	DMF	6.070
1-Butanol (118)	17.1	DMF	.161	o-Dichlorobenzene	2.772
2-Methoxyethanol (124)	16.9	1,2-Dichloroethane	.127	Acetonitrile	2.325
2-Butanol (100)	15.8	Water	.123	Nitromethane	2.304
Isobutanol (108)	15.8	Chlorobenzene	.101	MEK	1.462
1,2-Dichloroethane (83)	10.4	Chloroform	.091	1,2-Dichloroethane	1.321
o-Dichlorobenzene (180)	9.9	MEK	.079	Acetone	1.118
Dichloromethane (40)	9.1	Nitromethane	.064	Acetic Acid	1.079
THF (66)	7.4	Acetonitrile	.062	Chloroform	0.437
Acetic Acid (113)	6.2	Ethyl Acetate	.059	Dichloromethane	0.382
Ethyl Acetate (77)	6.0	Acetone	.054	Ethyl Acetate	0.354
Chloroform (61)	4.8	THF	.047	THF	0.348
Chlorobenzene (132)	2.6	Dichloromethane	.042	Chlorobenzene	0.263
o-Xylene (144)	2.6	Toluene	.040	Toluene	0.096
Toluene (111)	2.4	Hexane	.020	o-Xylene	0.047
Hexane (69)	1.9	o-Xylene	.018	Hexane	0.038

Tableau 1-2. Propriétés diélectriques de différents solvants à 2.45 GHz et 25°C. ⁽⁴²⁾

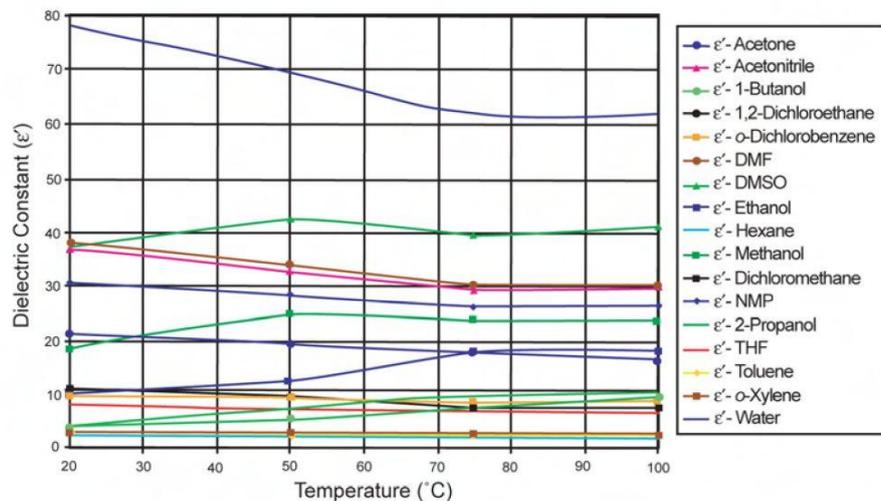


Figure 1-12. Constantes diélectriques des solvants en fonction de la température à 2.45 GHz. ⁽⁴²⁾

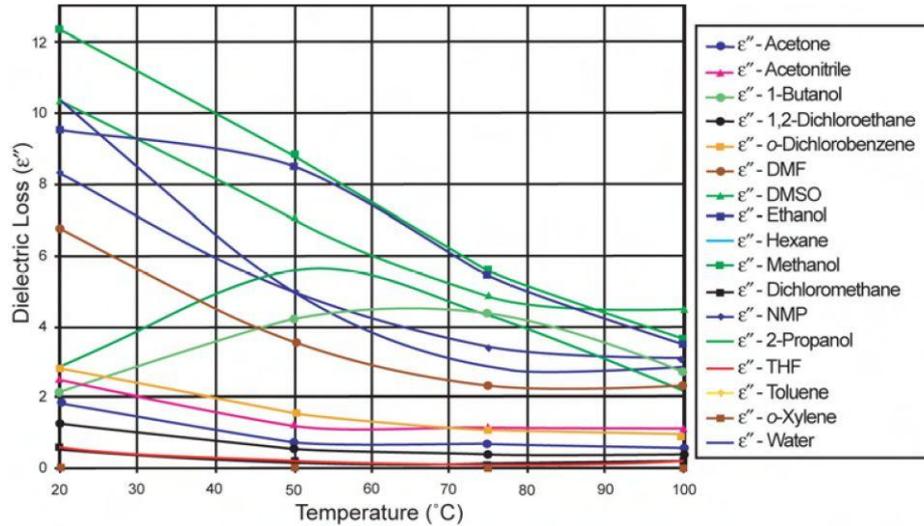


Figure 1-13. Facteurs de pertes des solvants en fonction de la température à 2.45 GHz. ⁽⁴²⁾

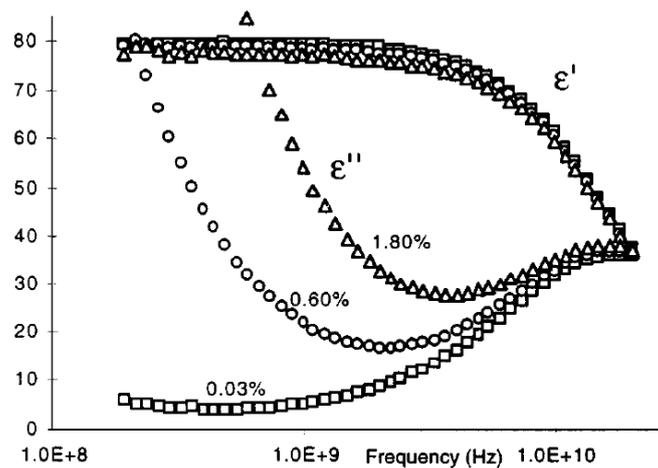


Figure 1-14. Valeurs expérimentales de la permittivité et du facteur de pertes total pour des solutions de KCl à différentes concentrations. ⁽³⁴⁾

Les propriétés diélectriques de solutions aqueuses de KCl à différentes concentrations sont illustrées Figure 1-14. Nous observons qu'avec l'augmentation de la concentration en KCl les pertes par conduction prédominent devant les pertes par polarisation dipolaire. L'ajout d'ions dans la solution amène donc à une croissance marquée dans la vitesse de chauffage diélectrique ⁽³⁴⁾.

D'autres données des propriétés diélectriques de composés chimiques, incluant des temps de relaxation, sont présentées en Annexe B. Nous exposerons postérieurement de façon succincte quelques techniques de mesure de ces propriétés.

1.3 Instrumentation micro-ondes

1.3.1 Générateur micro-ondes

La plupart des générateurs MO utilisés pour des applications industrielles, de recherche et médicales utilise des magnétrons pour créer ce type d'onde EM. Les magnétrons peuvent travailler à puissance fixe ou variable de jusqu'à 20 kW à 2,45 GHz, alors qu'à 915 MHz elle peut monter à 75 kW ^(92, 119). Il existe d'autres types de générateurs comme le klystron et le gyrotron, qui ne seront pas décrits ici.

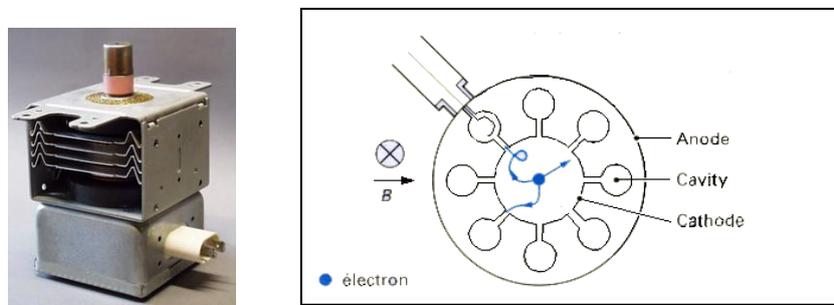


Figure 1-15. Photographie et schéma d'un magnétron.

Le magnétron est un tube de géométrie cylindrique sous vide disposant de deux électrodes (anode et cathode). L'anode est maintenue à un potentiel plus élevé que la cathode. Quand la cathode est chauffée elle émet des électrons qui sont accélérés vers l'anode par le champ électrique. Simultanément, des aimants autour de l'anode créent un champ magnétique parallèle à l'axe de la cathode. L'influence combinée des champs électrique et magnétique transforme le parcours des électrons qui excitent les cavités micro-ondes de l'anode. Ainsi, l'énergie des électrons est transformée en oscillations micro-ondes. ⁽⁸⁾

1.3.2 Lignes de transmission

Les ondes générées sont transmises à travers des lignes vers le milieu à irradier, vers des antennes ou vers une cavité d'application. La ligne de transmission la plus utilisée en micro-ondes, surtout en télécommunications, est le câble coaxial (*Figure 1-16.b*), qui est composé

de deux conducteurs et d'un diélectrique qui permet de centrer le conducteur interne par rapport au conducteur externe ^(46, 200). L'affaiblissement présenté par cette ligne dépend de la qualité du diélectrique employé ⁽⁴⁶⁾.

Les guides d'ondes métalliques sont des tuyaux de section rectangulaire ou circulaire remplis, en général, d'air ⁽²⁰⁰⁾. Le guide rectangulaire est la structure de guidage à un seul conducteur la plus utilisée. Ses pertes sont très faibles, limitées aux pertes dans les conducteurs ⁽⁴⁶⁾. Comme leurs dimensions transversales sont de l'ordre de la longueur d'onde, ils ne sont utilisés qu'en MO entre 3 GHz et 90 GHz ⁽²⁰⁰⁾.

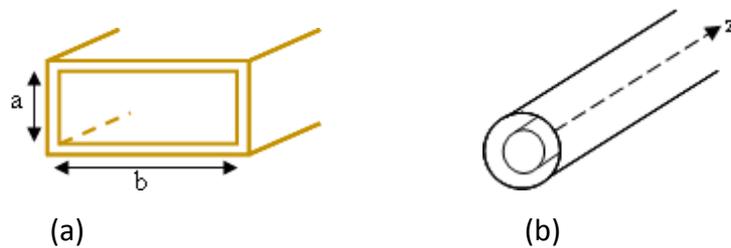


Figure 1-16. Coupe d'un guide d'onde rectangulaire (a) et schéma d'un câble coaxial (b).

La Figure 1-16 représente une coupe d'un guide d'onde, dans lequel **a** et **b** sont les côtes intérieures du guide d'onde fixés par des normes internationales (USA, 1949). Généralement **b** = 2**a**. Pour **f** = 2,45 GHz, le guide d'onde le plus employée en Europe est le WR340, pour lequel **b** = 8,636 cm **a** = 4,318 cm ^(47, 92). La longueur de l'onde transmise via un guide d'ondes est appelée longueur d'onde guidée **λ_g**, définie selon les dimensions du guide employé et calculé selon ^(47, 119) :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_o}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_o}{2b}\right)^2}} \quad \text{(Eq. 1-22)}$$

A 2,45 GHz (guide WR340) la longueur d'onde dans ce guide est **λ_g** = 17,33 cm.

Dans le cas d'un câble coaxial, si l'âme centrale est introduite directement dans le diélectrique on forme une ligne à pertes. Cette ligne peut être positionnée à tout endroit du

réacteur avec l'angle d'inclinaison souhaité. Dans un réacteur, cette technologie permet plus de flexibilité dans la localisation de l'irradiation et minimise la taille de l'installation par rapport aux guides d'onde rectangulaires.

1.3.3 *Applicateurs micro-ondes*

L'applicateur est la structure métallique dans laquelle les produits à traiter sont placés, là où l'énergie est appliquée au produit ^(92, 105). Les deux types d'applicateur les plus employés en réacteurs MO sont le multimode et le monomode. Le chemin des ondes vers l'échantillon et la taille de la cavité MO sont différents pour les deux types d'applicateurs.

1.3.3.1 Applicateur Multimode

C'est l'applicateur le plus couramment utilisé, lequel paradoxalement est le plus difficile à analyser avec précision. Il est universellement employé dans les fours domestiques, dans un très grand nombre d'unités industrielles à basse puissance et dans beaucoup d'installations à haute puissance. Il est mécaniquement simple et capable d'accepter une ample gamme de charges à chauffer, mais le chauffage est généralement non uniforme. ⁽⁷²⁾

L'applicateur multimode est une boîte fermée en métal avec des moyens pour coupler la puissance du générateur vers le diélectrique. Les dimensions de la cavité sont en général de quelques longueurs d'onde, au moins dans deux dimensions. Dans cette cavité plusieurs modes résonants ont lieu et le champ EM résultant des multiples réflexions dans la cavité est non uniforme (ou hétérogène) (*Figure 1-17, Figure 1-18*) ^(8, 72, 80,). Typiquement, la radiation générée est transmise par un guide d'onde et peut être réfléchi avec une barre métallique rotative (diffuseur de champ ou agitateur d'onde) (*Figure 1-17*). L'homogénéisation du champ peut être favorisée avec l'emploi de deux magnétrons disposés face à face (*Figure 1-18*) ⁽⁸⁰⁾.

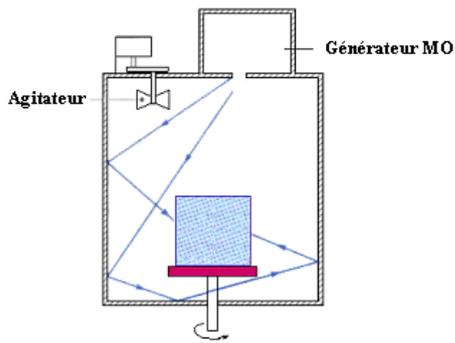


Figure 1-17. Cavité multimodale résonante⁽⁹²⁾

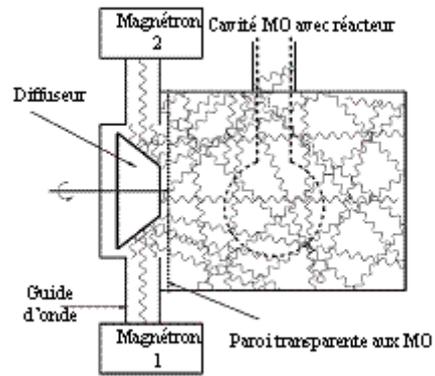


Figure 1-18. Système MO multimode à deux magnétrons.⁽⁸⁰⁾

La distribution de champ dans le matériau chauffé dans une cavité multimode dépend non seulement de ses propriétés diélectriques mais aussi de la taille et de la localisation de l'échantillon⁽⁷²⁾. Dans une cavité multimodale, la présence de gradients thermiques, ainsi que la difficulté à mesurer la température des échantillons, conduisent à des problèmes de reproductibilité des expériences.

1.3.3.2 Applicateur Monomode

Une cavité résonante monomode est une enceinte métallique dans laquelle l'onde envoyée présente des réflexions multiples dans des directions préférentielles⁽⁷²⁾. Ces applicateurs font converger les ondes EM à l'aide d'une ligne de transmission telle qu'un guide d'onde métallique de section rectangulaire dans lequel l'échantillon est placé (Figure 1-19). En bout du guide d'ondes un piston de court circuit permet d'ajuster la longueur du guide et d'obtenir une onde réfléchiée en phase avec l'onde incidente, formant ainsi une onde stationnaire⁽⁸⁾. Le champ électromagnétique obtenu est plus homogène et les résultats sont plus facilement reproductibles.

La connaissance précise de la distribution du champ électrique à l'intérieur du guide permet de placer le diélectrique à chauffer dans la position du champ électrique maximum, afin d'optimiser le transfert énergétique^(72, 80). Pour une même puissance appliquée, une cavité résonnante monomode donnera des valeurs de forces de champ électrique beaucoup plus

importantes que les applicateurs multimodes ⁽⁷²⁾. Le principal désavantage rapporté dans la littérature pour ce type d'applicateur concerne les dimensions du matériau à chauffer limitées à quelques dizaines de millilitres ⁽⁸⁾.

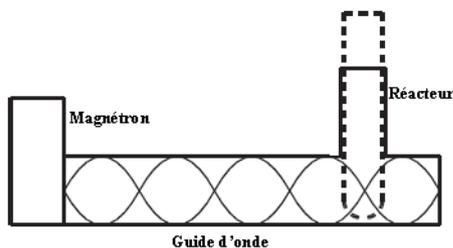


Figure 1-19. Système MO monomode ⁽⁸⁰⁾

1.3.4 Mesure de températures dans un réacteur micro-ondes

Les thermomètres actuels employés couramment pour des synthèses à petite échelle absorbent les micro-ondes. Les thermocouples métalliques se comportent comme des antennes en présence d'un champ micro-ondes et les courants induits produisent un chauffage qui fausse la lecture. En raison de ces difficultés, les mesures de températures dans les réacteurs micro-ondes ont été fréquemment négligées ou mal réalisées, surtout dans les premières années de recherche dans ce secteur. ^(13, 81, 103, 112)

Aujourd'hui, les deux méthodes les plus utilisées pour mesurer les températures dans les réacteurs MO sont les fibres optiques et les capteurs infrarouges (IR). Les fibres optiques, qui comportent un cristal d'arséniure de gallium comme capteur et un enrobage protecteur, peuvent être placées directement à l'intérieur du milieu réactionnel. Cependant, leur gamme opératoire est restreinte à 0-250° C. Les capteurs IR sont localisés loin de l'échantillon et les mesures sont réalisées en général sur la surface extérieure du réacteur. Comme les réacteurs sont fabriqués avec des matériaux isolants, la technologie IR s'avère généralement inefficace pour une détermination correcte de la température du milieu réactionnel. ^(81, 103)

Idéalement, plusieurs capteurs de température devraient être positionnés dans le réacteur afin de détecter les zones de surchauffe locale (hot-spots), d'avoir un meilleur suivi de la réaction et une interprétation correcte des résultats. ⁽¹⁰³⁾

1.3.5 Techniques de mesure des propriétés diélectriques

Des techniques de mesure des propriétés diélectriques sont employées depuis plus de 70 ans et des appareils commerciaux sont actuellement disponibles ^(23, 72). Des techniques de perturbation dans des cavités ont été employées pour mesurer les propriétés diélectriques de matériaux avec des pertes faibles ⁽⁷²⁾. Pour des fréquences supérieures à 100 MHz, les mesures sont réalisées dans des lignes coaxiales ou dans des guides ⁽⁷²⁾.

Agilent propose une instrumentation permettant d'effectuer des mesures des propriétés diélectriques de milieu. Ce système a été employé sur des milieux très variés comme des solutions aqueuses d'acide acétique ⁽⁹⁾, de la poudre de silicalite ⁽²³⁾ ou de mélanges composés d'acide stéarique, d'alcool stéarique et de montmorillonites ⁽²⁸⁾. L'équipe de Yakovlev a développé une technique basée sur la modélisation avec des réseaux neuronaux artificiels pour déterminer les propriétés diélectriques de matériaux à partir de mesures expérimentales réalisées dans des cavités diverses, mais pour des gammes de paramètres limitées ^(30, 121).

La société Sairem dispose d'un appareil de mesure des propriétés diélectriques de tout milieu : le diélectromètre (*Figure 1-20*), basé sur une technique développée originalement par Roussy. Il mesure la perturbation de la propagation de l'onde provoquée par un échantillon placé dans le guide d'onde. Les mesures des capteurs de champ et de températures sont traduites en puissances incidentes et réfléchies, permettant le calcul de la puissance dans l'échantillon, en fonction de la température. Le bilan énergétique incluant la puissance incidente, la puissance réfléchie et la puissance absorbée par l'échantillon est utilisé pour calculer ϵ' et ϵ'' .

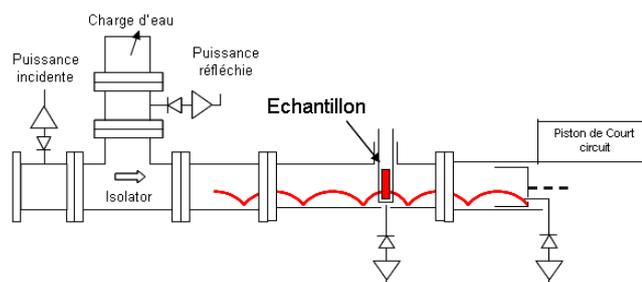


Figure 1-20. Le Diélectromètre de Sairem.

1.4 Activation de réactions chimiques par micro-ondes

L'application des micro-ondes pour la synthèse chimique été introduite par Gedye en 1986 avec la mise en œuvre dans un four micro-ondes de réactions d'hydrolyse, d'estérification et d'oxydation⁽³⁵⁾. Depuis, grâce à la disponibilité de réacteurs micro-ondes commerciaux, les synthèses organiques mises en œuvre avec succès sous micro-ondes se sont multipliées, incluant, entre autres^(29, 53, 67, 80):

- Acylation
- Alkylation
- Condensation
- Cycloaddition
- Oxydations
- Réarrangement
- Couplage oxydante
- Réduction
- Réaction de Heck
- Réaction de Suzuki
- Réaction de Hantzsch
- Hétérocycles
- Réaction de Mannich
- Hydrogénation de béta-lactames
- Substitutions aromatiques nucléophiles
- Hydrolyses
- Déshydrations
- Époxydations
- Réactions de Sonogashira
- Estérification et transestérification
- Protections et déprotections
- Cyclisations
- Réaction Diels-Alder
- Réaction Alder-ène
- Réactions de Stille
- Réactions de Negishi
- Réactions de Kumada
- Réactions de Buchwald-Hartwig
- Réactions de Mitsunobu
- Réaction de glycosylation
- Réactions radicalaires

En plus des synthèses organiques, les MO sont aussi utilisées en chimie organométallique, de polymérisation, de coordination, combinatoire et photochimie^(29, 54, 57). En dehors de l'utilisation pour la synthèse, l'application principale des MO pour la chimie est dans le domaine analytique pour la minéralisation, la digestion, l'extraction, l'hydrolyse de protéines, l'analyse d'humidité et la spectrométrie.

En parallèle avec les progrès des réacteurs MO, plusieurs stratégies pour les synthèses organiques assistées par micro-ondes (MAOS, du terme en anglais employé dans la littérature « Microwave Assisted Organic Synthesis ») sont utilisées : réactions en récipient ouvert, à pressions élevées en récipients scellés, en milieu sans solvant, en parallèle, à reflux ou avec refroidissement simultanée^(5, 61, 67, 80). Les MAOS sont actuellement répandues dans l'industrie pharmaceutique, en particulier dans la phase d'optimisation du développement de médicaments^(29, 54).

1.4.1 Les effets micro-ondes en chimie

Certaines des premières publications concernant la mise en œuvre de MAOS ont rapporté des augmentations dans les vitesses de réactions catalytiques homogènes (liquide) et hétérogènes (L/S), parfois légères, mais parfois très élevées, de jusqu'à 1000 fois la vitesse observée avec chauffage conventionnel ^(35, 39). Ces augmentations étaient plus importantes en catalyse hétérogène ^(17, 35).

Les premières explications proposaient que les augmentations de la vitesse étaient dues à des « **effets micro-ondes non-thermiques** » qui influenceraient la cinétique de la réaction ^(39, 53). Les conditions de réaction des premiers travaux publiés n'étaient pas suivies avec précision (mesure de température hors du milieu réactionnel) et les mélanges réactionnels n'étaient pas agités. Très tôt, certains auteurs ^(60, 88) ont mené des investigations avec un meilleur suivi des conditions expérimentales dans des réacteurs bien agités. Ils ont observé que les vitesses des MAOS étaient comparables à celles obtenues avec chauffage conventionnel. Ceci suggère, dans le cas des réactions étudiées par ces auteurs, que la vitesse de réaction est affectée par l'augmentation de température et non par un effet non thermique de l'irradiation MO.

Cependant, la controverse n'était pas terminée. Dans les années suivantes d'autres expériences, encore avec suivi déficient des conditions opératoires, ont montré des augmentations des vitesses de réaction sous MO par rapport au chauffage classique ^(14, 17, 39, 56, 24, 20, 48) alors que d'autres travaux ont rapporté l'absence d'effets MO non thermiques ^(90, 51, 84, 16, 85, 101, 113).

En ce qui concerne ces « **effets micro-ondes non-thermiques** », des théories sur la modification du facteur pré-exponentiel ou de l'énergie d'activation de l'équation d'Arrhenius ont été présentées dans la littérature ^(42, 82). Loupy a rapporté le travail de plusieurs auteurs mettant en lumière des résultats rationalisés sur la base des effets MO non thermiques qui pourraient être dus, entre autres, à des modifications dans les paramètres d'activation comme l'énergie libre de Gibbs et à l'augmentation de la probabilité de collision

entre les molécules soumises au champ MO (facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius)^(70, 82). Une diminution de l'énergie libre serait due au fait que la réaction sous MO serait plus organisée par rapport à la réaction avec chauffage classique, augmentant ainsi la stabilisation de l'état de transition de la réaction par rapport à son état basique.

D'autres auteurs ont montré que les MO ne pouvaient pas avoir d'incidence sur la cinétique réactionnelle. Stuerger a décrit des critères qui montrent que le champ électrique ne peut pas avoir d'effet moléculaire pour des solutions⁽¹⁰⁴⁾. Ces critères sont basés sur le seul effet que le champ électrique peut avoir dans un milieu diélectrique : la polarisation et le déphasage, qui engendrent les pertes diélectriques. De plus, Stuerger, ainsi que Will et al.⁽¹¹²⁾ ont montré que l'idée des MO initiant une réaction chimique par rupture de liaisons chimiques doit être exclue : l'énergie apportée par les MO atteint seulement environ 1 J/mol et elle est donc insuffisante pour rompre une liaison chimique (*Tableau 1-3*)^(104, 112).

Energie in	Brownian motion	Hydrogen bonds	Covalent bonds	Ionic bonds	Microwave photons
eV	0.025 (200 K)	0.04–0.44	5.0	7.6	$1 \cdot 10^{-5}$
kJ/mol	1.64	3.8–42	480	730	$1 \cdot 10^{-3}$

Tableau 1-3. Catégorisation énergétique de la radiation micro-ondes (2,45 GHz).⁽¹¹²⁾

Actuellement, la plupart des scientifiques considèrent que ces augmentations dans la vitesse de réaction seraient occasionnées par des « **effets MO purement thermiques** », conséquence des hautes températures de réaction qui peuvent être rapidement atteintes au sein des milieux absorbants des MO⁽⁵³⁾. L'équipe de Leadbeater a prouvé que les effets MO rapportés par plusieurs auteurs pour des réactions sous chauffage MO avec refroidissement simultané étaient liés à des mesures inadéquates des températures⁽⁶¹⁾. Des travaux plus récents rejoignent les observations de Raner et Laurent sur l'absence d'effets MO sur les cinétiques des réactions^(109, 44, 91). Plus largement, ces expériences ont été le socle des tenants de l'effet purement thermique qui ont expliqué que les augmentations de la vitesse observées auparavant étaient le résultat des effets thermiques occasionnés par l'hétérogénéité du champ dans les fours MO et par l'absence d'agitation du mélange^(90, 76, 44).

Dans le cadre des effets thermiques des micro-ondes, la littérature met en relief les effets provoqués par les mécanismes de chauffage diélectrique exclusifs des micro-ondes, qu'on appelle des « **effets micro-ondes spécifiques** »⁽⁵³⁾. Parmi ces effets nous pouvons citer :

- 1) L'effet de surchauffe de solvants à pression atmosphérique.^(3, 53, 36, 59, 45, 16, 104)
- 2) Le chauffage sélectif de catalyseurs hétérogènes ou de réactifs hautement absorbants des MO dans un milieu moins polaire.^(53, 45, 107, 104)
- 3) La formation de points de surchauffe dans un milieu homogène.^(36, 53, 45)

Les augmentations des vitesses de réaction causées par ces « **effets MO spécifiques** » restent encore des phénomènes thermiques, même si la température exacte de réaction est difficile à mesurer⁽⁵³⁾. Des études réalisées par plusieurs auteurs montrent que le chauffage MO implique une meilleure utilisation de l'énergie fournie par rapport aux techniques conventionnelles de chauffage^(40, 77).

D'après certains auteurs, l'utilisation des MO permet de réduire la dégradation thermique des produits, d'avoir de meilleures sélectivités et de diminuer les temps d'opération^(52, 80, 98). L'équipe de Pillai a rapporté une augmentation de la sélectivité et une diminution de la désactivation du catalyseur Pd/Al₂O₃ pour une hydrodéchloration sous MO⁽⁸³⁾. Un grand nombre d'autres travaux met en relief l'amélioration de la sélectivité conduisant à des produits plus purs^(13, 25, 52, 80, 104). Certains auteurs ont rapporté récemment des augmentations de la vitesse de réaction sous micro-ondes attribuées au chauffage sélectif de catalyseurs solides^(26, 99).

Pour Strauss, les effets micro-ondes non thermiques en chimie sont aujourd'hui un sujet de questionnement sur la rigueur scientifique des expériences menées plutôt que de débat⁽¹⁰³⁾. Nonobstant, récemment des augmentations « non-thermiques » dans la vitesse de déshydratation du glucose⁽¹⁾ et dans la formation de fullerol⁽⁸⁷⁾ ont été rapportées. L'existence d'effets micro-ondes « magiques » sera toujours un sujet d'intérêt scientifique qui continuera à alimenter la littérature.

1.4.1.1 Les points chauds

Les zones de surchauffe locale dans un volume irradié par un champ électromagnétique sont couramment nommées des « points chauds ». Un point chaud peut être occasionné par la distribution non homogène de la puissance dans une cavité multimode, due aux multiples ondes réfléchies, ou par la variation de l'intensité de l'onde dans sa direction de propagation pour un système monomode (*Figure 1-10*). Les gradients de propriétés diélectriques dans des milieux hétérogènes pourraient conduire aussi à la formation de points chauds, surtout dans les zones de plus fortes interactions avec le champ MO et dans les zones avec transfert de chaleur limité ⁽¹¹²⁾.

Plusieurs auteurs ont attribué aux points chauds les augmentations des vitesses de réaction sous MO ^(106, 36, 123). Conner et al. ont observé par simulation numérique (HFSS) des multiples points chauds dans un réacteur pour la synthèse de zéolites qui ont augmenté la croissance par rapport à la nucléation (*Figure 1-55*) ⁽²³⁾. Des points chauds ont été visualisés par Benali et al. avec une caméra IR dans le réacteur Voyager–CF de CEM en opération « stop flow », montrant la non homogénéité du chauffage MO dans la cavité ⁽⁶⁾.

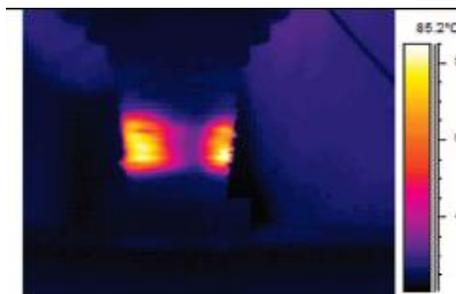


Figure 1-21. Photographie IR du réacteur Voyager-CF de CEM. ⁽⁶⁾

Dans un réacteur monomode, Bodgal et al. ont visualisé des points chauds qui ont été caractérisés par leurs températures et leurs compositions ⁽⁷⁾. Le réacteur était placé sur un plateau tournant et disposait d'un moyen d'agitation (spatule de quartz immobilisée). Sur la section supérieure du réacteur, une caméra permettait çà la fois de visualiser la distribution des températures du milieu et la prise de clichés photographiques. L'évolution de la réaction

catalytique liquide-solide était observée avec les changements de couleur du milieu et suivie par analyse chimique.

Dans ce travail de Bodgal et al., pour des tests sans rotation du plateau tournant et sans agitation, des zones de surchauffe ont été observées. Les résultats des analyses des échantillons prélevés aux points de températures différentes P1, P2 et P3 (Figure 1-22) ont été en accord avec les résultats des tests sous chauffage conventionnel aux mêmes températures. L'hétérogénéité thermique résultait des différences significatives de l'intensité du champ MO à l'intérieur du milieu réactionnel. L'effet combiné de la rotation du plateau tournant et de l'agitation dans le réacteur avec la spatule immobilisée a été traduit par une homogénéité thermique et de la composition dans le milieu réactionnel (Figure 1-23). Les résultats montrent l'absence d'un effet MO particulier sur la chimie au sein des points chauds pour cette réaction.

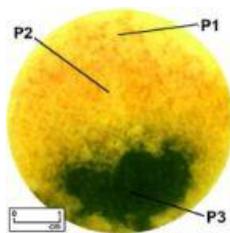


Figure 1-22. Photographie de la surface du mélange sans rotation ni agitation.⁽⁷⁾



Figure 1-23. Photographie de la surface du mélange avec rotation et agitation.⁽⁷⁾

Les observations réalisées par Bodgal montrent le rôle de l'hydrodynamique du milieu réactionnel dans la formation des points chauds. Afin de garantir le déroulement d'une chimie contrôlée, les points chauds sont un aspect fondamental à considérer lors du dimensionnement d'un réacteur micro-ondes industriel.

1.5 Etat de l'art sur les réacteurs micro-ondes

L'évolution des réacteurs MO de laboratoire a été étroitement liée au développement des réacteurs micro-ondes commerciaux. Les premières publications rapportaient l'utilisation de fours MO domestiques et de récipients rudimentaires. Ces équipements ne permettaient pas le contrôle adéquat de la température. Malgré ces limitations, les fours domestiques ont été largement utilisés en chimie sous MO. Au milieu des années 90, l'utilisation de récipients fermés, construits exclusivement pour le déroulement des MAOS dans des solvants classiques, a été introduite par Strauss et devenue très populaire.⁽⁵⁸⁾

L'apparition sur le marché de réacteurs micro-ondes modernes employant des récipients fermés, avec suivie de la température et de la pression, capables de fournir des résultats reproductibles et de diminuer les risques d'explosion, a renouvelé l'intérêt pour l'application des micro-ondes en chimie dans les années 2000.

La plupart des réacteurs micro-ondes de laboratoire et commerciaux ont été conçus pour des études cinétiques, pour l'optimisation de conditions opératoires, pour le développement rapide de nouvelles voies de synthèse et parfois pour des productions à l'échelle de laboratoire. D'autres réacteurs ont été construits dans le but d'extrapolation des productions.

1.5.1 Aperçu sur le marché des réacteurs micro-ondes

Les réacteurs MO représentent un marché en pleine croissance, avec 89 millions USD en chiffre d'affaires en 2003. Les premiers réacteurs disposaient de récipients uniques pour des opérations en réacteur fermé, en multimode. Des innovations ultérieures ont permis le déroulement de réactions parallèles avec des rotors à récipients multiples qui offrent aussi la possibilité de lancer des cycles réactionnels consécutifs automatisés. La technologie a été développée plus récemment pour des opérations en continu et des opérations « stop-flow ».

(58, 11, 78, 117, 118)

Il existe trois principaux fournisseurs mondiaux de réacteurs MO : CEM (USA), Milestone (Italie) et Biotage (Suède). Selon les informations du marché, en 2003 CEM occupait 48% du marché, suivi par Biotage (22%) et Milestone (11%). Au total, ces trois leaders monopolisaient en 2003 environ 90% du marché⁽²⁹⁾. Parmi les autres fabricants nous trouvons Anton Paar, Ertec et Plazmatronika. En France, Sairem est le leader en technologie MO pour des applications industrielles (agroalimentaire, caoutchouc, plasma et autres) avec des développements récents en synthèse chimique (synthèse de Laurydone).

Les acheteurs clés de ces technologies sont les compagnies pharmaceutiques, biotechnologiques et chimiques et les instituts académiques et de recherche. En 2003 le marché des MO pour l'analytique représentait environ 70% des ventes en chimie et celui de la synthèse chimique couvrait les 30% restant⁽²⁹⁾. Les prévisions en 2003 donnaient une croissance de l'ensemble du marché de 9,6% par an pour atteindre 145,8 millions USD en 2008^(29, 8).

1.5.2 Prototypes micro-ondes de laboratoire

Dans cette section nous décrivons quelques prototypes MO de laboratoire spécialement conçus par des équipes de recherche ou qui comportent des modifications importantes de réacteurs commerciaux. Ces réacteurs sont tous opérés à une fréquence de 2,45 GHz.

La première recherche en MAOS, publiée en 1986, rapporte l'utilisation de récipients en téflon, dans un four MO de 72-720 W, sans suivi de température et provoquant dans certains cas des explosions violentes⁽³⁵⁾. Depuis, les montages expérimentaux ont été améliorés en termes de sécurité, de suivi des conditions expérimentales, de focalisation du champ micro-ondes et d'homogénéisation du mélange dans le cas de cuves agitées. Ces montages concernent toute une gamme de réacteurs, de modes opératoires et de phases réactionnelles.

1.5.2.1 Réacteurs agités fermés micro-ondes

Quelques réacteur agités opérés en mode fermé ont été publiés ^(57, 85, 90, 89). Strauss et Raner ont présenté en 1995 un réacteur de 20-100 ml placé dans une cavité multimodale à puissance régulée (0-1.2 kW) ⁽⁸⁹⁾ (Figure 1-24). Le réacteur était agité avec un barreau magnétique et la température du mélange était mesurée par fibre optique à l'intérieur du réacteur ($T_{\max} = 260^{\circ}\text{C}$, $P_{\max} = 100$ bar). Des tentatives d'extrapolation ont aussi été proposées. Pipus a rapporté en 2002 l'utilisation d'un réacteur fermé de 500 ml agité avec une turbine Rushton, construit en verre et contenu dans une enveloppe en inox. Les micro-ondes (0-460 W), transmis avec un guide d'onde, pénétraient dans le réacteur à travers une fenêtre transparente. La température (50-90°C) était mesurée à l'intérieur du réacteur avec un thermocouple métallique (Figure 1-30) ⁽⁸⁵⁾.

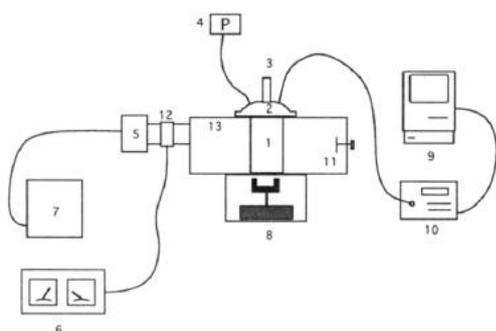


Figure 1-24. Cuve agitée multimode. ⁽⁸⁹⁾

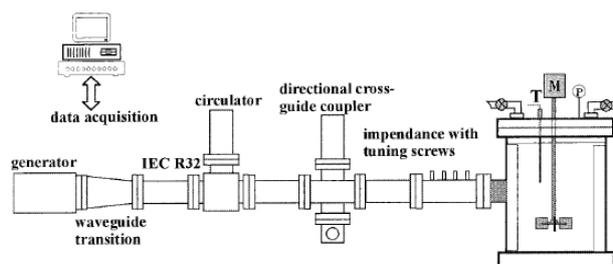


Figure 1-25. Cuve agitée multimode. ⁽⁸⁵⁾

1.5.2.2 Réacteurs tubulaires micro-ondes

Parmi les réacteurs MO tubulaires (réactions liquides ou liquide-gaz), nous trouvons des serpents ^(14, 24) et des tubes droits ⁽⁷¹⁾ ou en forme d'oméga ⁽⁵⁶⁾ dans des cavités multimodes ou monomode. Par exemple, l'équipe de Cablewski et Strauss a rapporté en 1994 un réacteur continu consistant à un serpentin transparent aux MO dans une cavité multimode pour la mise en œuvre de réactions organiques en catalyse homogène (Figure 1-26) ⁽¹⁴⁾. Les mélanges circulaient à des débits de jusqu'à 15 ml/min. Les températures ($T_{\max} = 200^{\circ}\text{C}$) et la pression ($P_{\max} = 14$ bar) étaient mesurées en dehors de la zone d'irradiation.

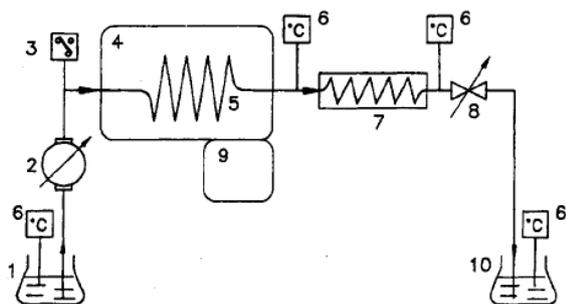


Figure 1-26. Réacteur tubulaire multimode. ⁽¹⁴⁾

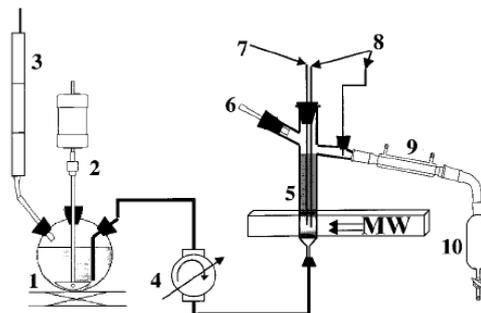


Figure 1-27. Réacteur tubulaire monomode. ⁽⁷¹⁾

Un réacteur tubulaire a été publié par Marquié et al. pour des réactions d'acylation gaz-liquide avec un catalyseur FeCl_3 solubilisé. Le réacteur était placé dans une cavité monomode (0-800 W) (Figure 1-27), avec 11 ml irradiés, à des débits de 11-48 ml/min et de températures de jusqu'à 175°C ⁽⁷¹⁾. La température était mesurée par fibre optique au cœur du milieu et les puissances fournies et réfléchies étaient suivies en ligne. Yet-Pole et al. ont présenté en 2004 des modifications sur un réacteur MO commercial pour la mise en place d'une série de réacteurs tubulaires plasma pour le traitement de composés organiques volatiles ⁽¹²²⁾.

1.5.2.3 Lits fixes catalytiques et lits fixes arrosés micro-ondes

Les lits fixes ont été amplement utilisés dans des laboratoires de recherche pour des réactions gaz-solide, liquide-solide et gaz-liquide-solide avec des applicateurs monomode et multimode.

Dans les premières années de recherche en MAOS, quand les fours domestiques étaient largement employés, une équipe de recherche française a rapporté en 1992 une oxydation catalytique dans un lit fixe placé dans une cavité micro-ondes ⁽³⁹⁾ (Figure 1-28). La hauteur du lit était de 43 mm et le réacteur opérait jusqu'à 135°C (mesurée en sortie du réacteur) et 0,5-4,3 L/h en débit de gaz. Un modèle a été mis au point pour estimer le profil non homogène de températures du lit. Selon les températures estimées, les auteurs ont trouvé une augmentation de la vitesse de réaction avec les micro-ondes mais les températures réelles dans le lit n'ont pas pu être vérifiées expérimentalement. Un réacteur lit fixe gaz-

solide en monomode a été rapporté en 2008 par Fidalgo et al. pour le reformage du méthane⁽³¹⁾.

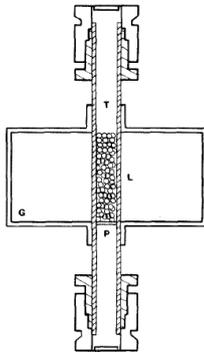


Figure 1-28. Lit fixe MO⁽³⁹⁾

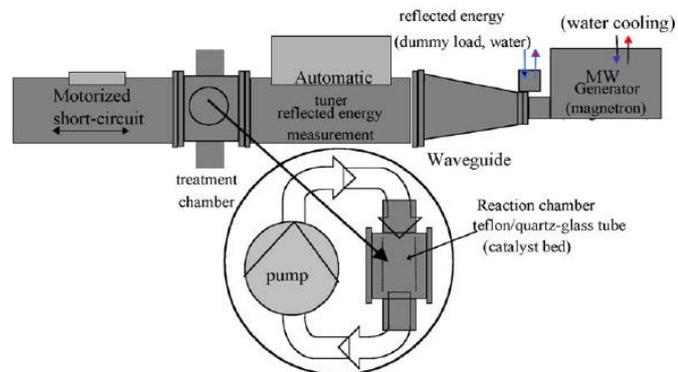


Figure 1-29. Lit fixe monomode avec recirculation.⁽¹¹⁰⁾

Des réactions d'estérification ont fait l'objet d'études en lite fixe monomode et multimodes^(51, 84, 110). L'équipe de Toukoniitty a rapporté en 2005 un lit catalytique en monomode (0- 900 W) pour l'estérification de l'acide propionique par l'éthanol catalysée par une résine (Amberlyst). Le lit fixe était opéré en boucle fermée à courant ascendant à 1 L/min, 105°C et 7 bar, pour un volume total de 1100 ml (Figure 1-29)⁽¹⁰⁹⁾. En 2000, Pipus et al. ont présenté un lit fixe MO pour une réaction d'estérification (Figure 1-30)⁽⁸⁴⁾. Le réacteur de 150 ml était placé en position horizontale dans une cavité multimode (0-1,7 kW) et opérait à 140°C (mesure entrée-sortie), 1 l/h et 7 bar. Un réacteur continu lit fixe placé dans un four MO de 650 W a été rapporté en 2000 par l'équipe de Kabza⁽⁵¹⁾ pour une réaction d'estérification à 40°C et 88 ml/min dans un volume irradié de 120 ml.

Une application MO multimode gaz-solide a été présentée par Will et al. en 2003 pour l'oxydation du propane catalysée par des perovskites⁽¹¹³⁾. Le réacteur est un lit fixe (2 cm de diamètre) à courant ascendant (10 à 30 l/h) (Figure 1-31). Le système opérait à 160-800°C (mesure par IR) avec deux magnétrons de 900 et 1800 W.

Un lit fixe arrosé MO multimode (Figure 1-32) pour des réactions de « water gas shift » a été publié récemment par l'équipe de Chen⁽¹⁹⁾. La température était mesurée directement dans le lit par un thermocouple de type K protégée par un tube en alumine pour éviter l'interférence avec le champ micro-ondes. Les réactions ont été conduites à 350-550°C (puissance maximale de 800W), à des débits d'eau de 0,46 ml/min et des mélanges N₂/CO à

1,4-1,9 l/min. Par rapport à un chauffage classique (expériences réalisées sur un autre montage), les auteurs rapportent une activation plus rapide de la réaction (montée en température élevée) et une meilleure utilisation de l'énergie fournie. Ils ne mentionnent pas d'effets de chauffage sélectif ou de surchauffe locale sur la cinétique observée et les comparaisons des chauffages micro-ondes/classique ont été seulement qualitatives puisque les montages expérimentaux étaient très différents.

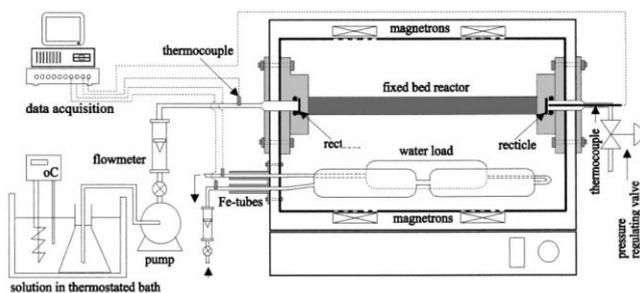


Figure 1-30. Lit fixe multimode. ⁽⁸⁴⁾

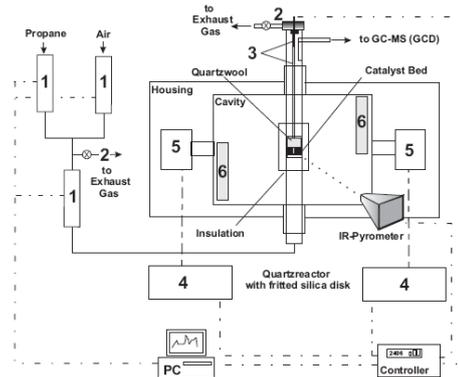


Figure 1-31. Lit fixe multimode. ⁽¹¹³⁾

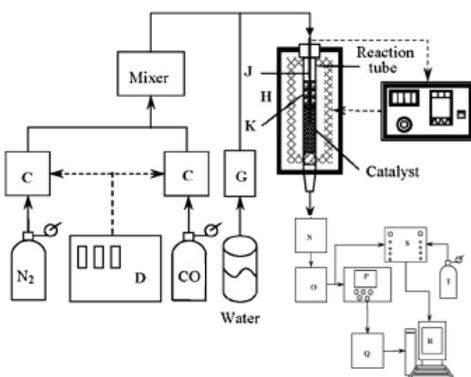


Figure 1-32. Lit arrosé MO multimode. ⁽¹⁹⁾

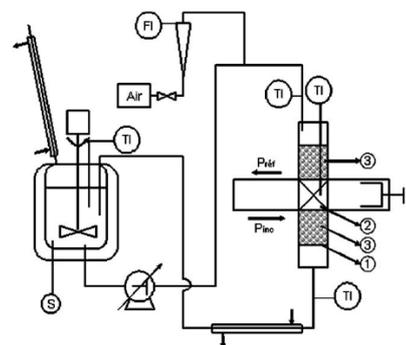


Figure 1-33. Lit arrosé MO monomode. ⁽⁸⁶⁾

Un autre réacteur multiphasique à co-courant descendant avec application monomode et recirculation du liquide (Figure 1-33) a été présenté par Polaert et al. pour l'oxydation humide du phénol⁽⁸⁶⁾. La partie irradiée du réacteur correspondait à un lit de charbon actif de 4 cm de hauteur contenu dans un tube en verre. Le réacteur opérait à des débits de liquide de 0,44 l/h et de gaz de 13,2 l/h à des puissances fixes ou pulsées de 50 à 400 W et des températures de jusqu'à 100°C (mesure par fibre optique) hors emballements thermiques. En effet, ce lit arrosé a été conçu dans l'idée de créer des arcs électriques dans

le lit catalytique, formant des points chauds, afin d'améliorer la productivité de la réaction. Les auteurs envisagent d'optimiser le procédé dans leurs recherches à venir.

1.5.2.4 Lit fluidisé et lit fluidisé circulant micro-ondes

Chemat et al. ont présenté en 1996 un réacteur tubulaire opérant en boucle ouverte ou fermée, pour des réactions catalytiques (homogène en liquide et hétérogène L/S) d'estérification et d'allylation (Figure 1-34). Le pilote était un instrument de Prolabo modifié et opéré comme un lit fluidisé pour les réactions en catalyse hétérogène. Le réacteur était placé dans un four MO avec une zone irradiée de 66 ml pour traiter des volumes inférieurs à 500 ml à un débit de 80 ml/min. La température de réaction (70-80 °C) était mesurée en sortie du réacteur et contrôlée par régulation de la puissance incidente⁽¹⁷⁾.

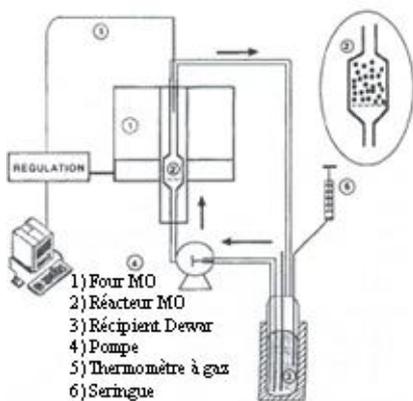


Figure 1-34. Lit fluidisé multimode.⁽¹⁷⁾

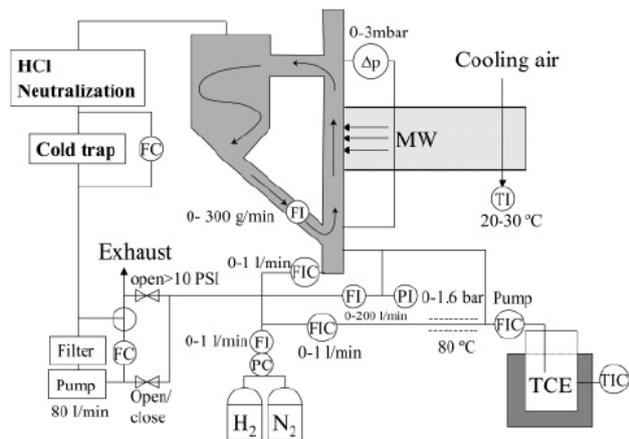


Figure 1-35. Lit fluidisé multimode.⁽⁵⁵⁾

L'équipe de Karches a rapporté en 2004 un lit fluidisé circulant MO, gaz-solide (Figure 1-35)⁽⁵⁵⁾. Le réacteur était irradié à 0-200 W dans une zone en quartz de 40 à 50 cm de longueur. L'hydrogénation du Trichloréthylène catalysée par des métaux a été conduite à 80°C (mesure par IR), 1 bar et 60 l/min de H₂. Dû aux problèmes de fluidisation, la concentration de catalyseurs devait être maintenue inférieure à 1%, donnant des basses conversions (10%) et une faible efficacité de chauffage MO de 20%.

1.5.2.5 Réacteurs capillaires micro-ondes

He et al. ont présenté en 2004 un réacteur MO lit fixe capillaire (800 μm id), en verre et en forme de U, placé dans une cavité monomode (0-300 W), pour des réactions Suzuki catalysées par du Pd à 46-80°C (mesuré par IR) (Figure 1-36)⁽⁵⁵⁾. Un réacteur MO capillaire continu a été présenté par Comer et Organ en 2005⁽²²⁾ (Figure 1-37). A travers le capillaire (200-1200 μm id) circulait un débit de 2-40 $\mu\text{l}/\text{min}$ irradié en monomode (0-300 W). Plusieurs chimies ont été testées à 35-200 °C (mesure par IR) en catalyse homogène ou hétérogène (dépôt de Pd sur la paroi interne du capillaire). En 2007, l'équipe de Cecilia a employé un réacteur MO commercial visant l'intensification de procédés par formation de hot-spots dans des microréacteurs (capillaires) pour des réactions en lit fixe catalytique⁽¹⁵⁾.

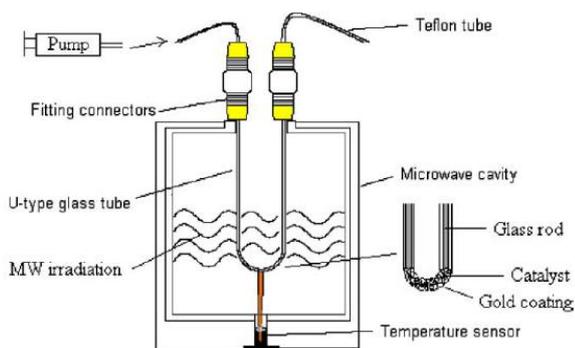


Figure 1-36. Lit fixe capillaire monomode.⁽⁴³⁾

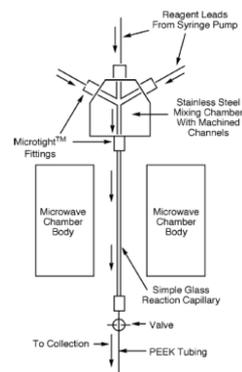


Figure 1-37. Réacteur capillaire monomode⁽²²⁾

1.6 Etat de l'art sur l'extrapolation des réacteurs micro-ondes

La grande majorité des synthèses micro-ondes publiées ont été réalisées à des échelles de moins de 1 g de matière active et sur des volumes opérationnels de 1 à 5 ml ^(58, 53, 52, 66). Comme nous l'avons déjà mentionné, les observations de plusieurs groupes de recherche mettent en évidence les avantages des micro-ondes pour l'activation de réactions chimiques. Au début des années 2000 la technologie micro-ondes attirait rarement l'attention du secteur industriel ⁽⁴¹⁾. Aujourd'hui, d'après les observations de Kremsner, Stadler et Kappe, la demande d'une production plus large de produits chimiques (> 100 g par opération) par micro-ondes est en hausse ⁽⁵⁸⁾.

Cependant, les auteurs affirment que pour que la synthèse par micro-ondes soit une technologie pleinement acceptée dans le milieu industriel, il est nécessaire de développer les techniques capables d'atteindre des productions journalières à l'échelle de quelques kilogrammes et plus ⁽⁵⁸⁾. Nous avons constaté que peu de méthodes d'extrapolation à des réacteurs micro-ondes commerciaux sont publiées dans la littérature.

1.6.1 Difficultés pour l'extrapolation des réacteurs micro-ondes

Le plus grand challenge pour l'extrapolation de procédés micro-ondes (MO) est la mise en œuvre de montages fiables et sécurisés pour lesquels certains aspects comme les propriétés diélectriques, le contrôle de la température et la conception des réacteurs doivent être pris soigneusement en considération ⁽⁵⁸⁾.

Pour certains auteurs une limitation des réacteurs MO concerne la profondeur de pénétration dans des milieux réactionnels, qui est en général de l'ordre de quelques centimètres ^(58, 52, 26, 12, 25, 69, 38, 104). Ceci limiterait la taille du réacteur et, par conséquent, l'extrapolation des procédés micro-ondes à l'échelle industrielle exclurait virtuellement l'utilisation de réacteurs de type cuve agitée de volume important. La tendance générale vise l'utilisation de réacteurs continus avec des volumes irradiés réduits ^(58, 104). Strauss affirme cependant que la technologie MO est assez développée pour permettre d'introduire

des dizaines de kilowatts dans un milieu et de distribuer l'énergie d'une façon uniforme ⁽¹⁰³⁾. Cependant, cet auteur pourtant très reconnu dans le milieu de la recherche sur les MAOS ne fait pas référence aux phénomènes de transfert thermique et d'hydrodynamique qui peuvent poser des difficultés pour une distribution homogène de la puissance fournie.

Les effets MO non-thermiques sur les vitesses de réaction qui semblent avoir été déjà été écartés par la plupart des auteurs ^(103, 96), représente encore pour d'autres une question à prendre en considération lors d'une extrapolation ⁽⁵²⁾.

Les milieux peu absorbants représentent aussi une difficulté. Ceci peut être facilement résolu avec l'ajout de particules absorbantes ou avec le remplacement des solvants par des liquides ioniques ^(110, 33, 62, 103, 12). De plus, les liquides ioniques utilisés comme solvants permettent de travailler à des températures élevées sans faire augmenter la pression dans le système en raison de leur faible tension de vapeur ⁽¹⁰³⁾.

Des auteurs indiquent que le choix du catalyseur doit être réalisé non seulement en fonction de son comportement chimique, mais aussi selon ses caractéristiques d'absorption des MO. Selon Hajek, en lit fixe, un catalyseur avec des faibles pertes diélectriques serait inefficace pour une application MO, alors qu'un catalyseur avec des pertes importantes représenterait des profondeurs de pénétration faibles et des problèmes d'uniformité ^(41.). D'après Hajek, les profils de températures propres aux réacteurs MO, surtout dans un lit catalytique, représenteraient aussi des limitations pour l'extrapolation de ces procédés ⁽⁴¹⁾.

Le choix de la technologie pour conduire et appliquer les micro-ondes dans le réacteur pourrait représenter une difficulté d'ingénierie pour l'extrapolation des réacteurs MO ⁽⁴¹⁾. L'augmentation de taille de réacteurs fermés, ainsi que l'emploi de débits importants en réacteur ouvert, nécessite de puissances MO plus élevées. Pour les puissances de l'ordre de 1000 W les magnétrons peuvent être refroidis par air. Pour des puissances plus élevées, de 5000 W et plus, des systèmes de refroidissement plus sophistiqués sont nécessaires, qui augmentent la taille, la complexité et les prix des générateurs MO ⁽⁵⁸⁾. Pour Strauss, une solution pour les besoins de puissances supérieures à 5000 W, serait l'utilisation de magnétrons multiples refroidis par air et placés judicieusement ⁽¹⁰³⁾.

En outre, des auteurs affirment que la basse efficacité énergétique de la conversion d'électricité en puissance MO (70% ou moins) rend le choix des MO peu attractif pour une application à grande échelle, sauf si les avantages des micro-ondes demeurent cruciales pour une application donnée ^(103, 58). En effet, le prix élevé de l'énergie par kilowatt installé constitue une autre limitation importante pour l'extrapolation ^(103, 52). Ces deux obstacles ne peuvent être contournés qu'avec le développement et l'amélioration de la technologie MO existante. Des développements technologiques pour résoudre ces difficultés ont été réalisés. Par exemple, la société Sairem propose des générateurs micro-ondes avec des efficacités de conversion de la puissance électrique supérieure à 95 % ⁽¹¹⁹⁾.

1.6.2 Extrapolation à l'échelle de laboratoire avec des réacteurs commerciaux

L'extrapolation des procédés MO peut être définie en différentes gammes qui amènent à l'utilisation de différents concepts et d'une instrumentation variée. Des instruments permettant la production de jusqu'à 2000 g par jour sont disponibles dans le commerce, avec des transmissions monomode et multimode pour des systèmes en opération fermée ou continue ^(58, 115, 116, 117, 118). Récemment des productions supérieures au kilogramme par jour avec des prototypes ont été recensées dans la littérature ^(75, 11, 96, 78).

Avec l'utilisation de plusieurs tailles de récipients, des réacteurs fermés MO commerciaux en monomode offrent la possibilité d'extrapoler des synthèses de 0,2 à 20 ml (Initiator, Biotage) ou de 0,5 à 50 ml (Discover, CEM) ^(2, 11, 58, 69, 78, 116, 117). Avec l'incorporation des systèmes automatisés pour le lancement de cycles de réactions consécutives, les volumes traités atteignent 480 ml pour Biotage et 120 ml pour CEM. Les réacteurs fermés monomode de Prolabo (appartenant depuis l'année 2000 à CEM) ont été utilisés pour passer d'une production de quelques grammes (Synthewave 402) à 100-300g (Synthewave 1000) pour plusieurs synthèses ^(20, 117).



Figure 1-38. Initiator, Biotage.⁽¹¹⁶⁾



Figure 1-39. Discover1, CEM.⁽¹¹⁷⁾

Des réacteurs fermés multimode sont aussi disponibles dans le commerce (Mars Synthesis de CEM, MicroSYNTH de Milestone, Synthos 3000 d'Anton Paar) pour la synthèse multigrammes de matière (jusqu'à 250 g), employant des rotors multi-récipients parallèles pour atteindre des volumes cumulés jusqu'à 1 litre. Le modèle Advancer de Biotage emploie un récipient unique de volume opérationnel de 50-500 ml dans une cavité multimode, permettant la production de jusqu'à 100 g de produit. Milestone, avec l'appareil UltraClave, offre la possibilité de traiter un volume unique de 400 ml à 2,5 l ou un volume maximal de 800 ml en opération parallèle multi-récipients. Le MultiSYNTH de Milestone est un hybride entre monomode et multimode permettant le traitement de jusqu'à 500 ml de volume.^(58, 11, 78, 65, 69, 117, 116, 118, 115)



Figure 1-40. Mars, CEM.⁽¹¹⁷⁾



Figure 1-41. MicroSYNTH, Milestone.⁽¹¹⁸⁾



Figure 1-42. Synthos 3000, Anton-Paar.⁽¹¹⁵⁾



Figure 1-43. Réacteur Advancer de Biotage.⁽¹¹⁶⁾



Figure 1-44. Ultraclave, Milestone.⁽¹¹⁸⁾

Des réactions optimisées sur l'Initiator de Biotage, incluant des réactions de couplage catalysées par des métaux et des synthèses d'hétérocycles, ont été directement extrapolées dans l'Advancer, passant de volumes traités de 10 ml à 350 ml dans un récipient scellé ⁽¹²⁾. Un prototype multimode d'Anton Parr a été utilisé pour extrapoler des productions de 5 ml de volume traité à 500 ml, en profitant de la technique de synthèse en parallèle en réacteur fermé et rotor multi-récipients ^(Stadler03). Un travail récent rapporte l'emploi d'un réacteur multimode pas encore disponible dans le commerce et capable de traiter en mode fermé des volumes de 2 à 12 L. Ce réacteur a été employé pour une extrapolation de 0,1-1 mmole à 1-18 mole ⁽⁹⁶⁾.

Pour l'extrapolation avec des réacteurs à circulation, CEM propose le système Voyager (*Figure 1-45*). Ce système permet l'opération en continu (débit maximum de 20 ml/min) ou en « stop-flow » (50 ml de volume opérationnel). Le Voyager de CEM ne dispose pas de moyen d'agitation mécanique du mélange réactionnel et la température est mesurée par infra-rouge. Milestone dispose du FlowSynth (*Figure 1-46*), système en continu avec une cellule réactionnelle agitée de 200 à 300 ml placée dans une cavité multimode. ^(58, 11, Lehmann05, 69, 78, 117, 118)

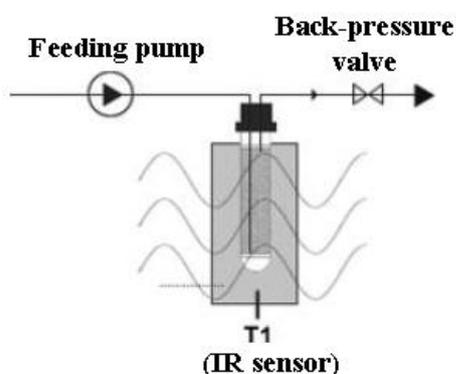


Figure 1-45. Schéma du réacteur Voyager, CEM.

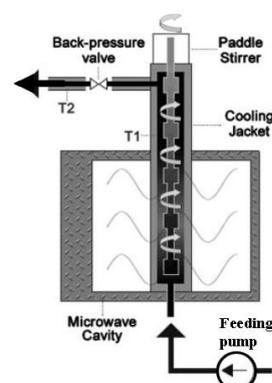


Figure 1-46. Schéma du FlowSynth, Milestone.

Des réactions de couplage croisé de Suzuki-Miyaura et de substitution nucléophile ont été extrapolées de 300 µl à 30 ml dans le Voyager de CEM avec la mise en œuvre de pistons consécutifs circulant dans des tubes de PFA de 750 µm de diamètre interne. Les pistons de 200 à 400 µl de mélange réactionnel ont été séparés en utilisant un espaceur fluorescent immiscible avec le mélange. ^(Benali2008)

Une combinaison des avantages des réacteurs fermés et continus peut être obtenue avec l'opération « stop-flow », dans des réacteurs comme le Voyager de CEM. Ces systèmes comportent une petite cavité réactionnelle et une pompe péristaltique qui envoie le mélange dans le réacteur et l'aspire par la suite ^(2, 11, 58, 65, 117). Un travail récent a été rapporté sur l'utilisation du Voyager de CEM en « stop-flow » pour la mise en route de réactions pharmaceutiques à raison de 1,5 kg par jour ⁽⁷⁸⁾. L'avantage d'un tel système est le remplissage-vidange automatisé du réacteur.

Strauss a publié en 2009 une revue ⁽¹⁰³⁾ sur l'extrapolation de réacteurs micro-ondes, dans laquelle il cite des auteurs (Moseley, Erdmenger, Bowman, Pawluczyk, Glasnov) qui ont effectué des comparaisons entre différents réacteurs MO commerciaux. Ils montrent que dans certains cas, les réactions réalisées en mode fermé dans un réacteur n'étaient pas reproductibles dans un autre. Aussi, des difficultés ont été mises en évidence pour passer au procédé en continu. Les mauvais résultats des expériences ont été partiellement justifiés par le manque de compétence technique. Strauss met l'accent sur les problèmes liés au manque d'agitation dans certains réacteurs commerciaux, ainsi qu'aux mesures de températures non fiables.

Les réacteurs Advancer, Synthos 3000, Mars Synthesis, MicroSYNTH, UltraClave, Voyager et FlowSynth ont été comparés par Moseley et al. pour la mise en œuvre de la réaction de réarrangement de Newman-Kwart ⁽⁷⁵⁾. Cette réaction avait donné précédemment des vitesses de réaction sous MO similaires aux vitesses avec chauffage classique ⁽³⁷⁾. Les réacteurs étudiés se sont montrés fiables pour des extrapolations à petite échelle (quelques millilitres) et ont exhibé des performances comparables pour des productions de 300 g à 2 kg par jour. L'équipe de Moseley met en évidence l'inexistence de solutions commercialisées pour l'extrapolation des réacteurs MO pour des productions réelles à l'échelle industrielle, sauf pour l'industrie de la chimie médicinale où les volumes de production sont faibles.

1.6.3 Réacteurs micro-ondes industriels

Les réacteurs MO commerciaux de laboratoire mentionnés dans la section précédente permettent l'extrapolation des synthèses pour atteindre des productions journalières d'une centaine de grammes, voire de quelques kilogrammes, ce qui n'est pas suffisant pour combler les attentes des utilisateurs industriels⁽⁵⁸⁾. Dans le domaine de la vulcanisation du caoutchouc, des procédés sous micro-ondes sont déjà bien implantés à l'échelle industrielle avec des capacités de 500 kg/h⁽⁸⁾. En ce qui concerne la chimie de grands intermédiaires industriels, les procédés micro-ondes industriels suivants ont été proposés et publiés principalement sous forme de brevets⁽⁴¹⁾ :

- conversion catalytique du méthane en éthylène et hydrogène,
- oxydation catalytique ménagée du méthane en produits oxygénés C₃,
- couplage oxydant du méthane en molécules oxygénées C₂-C₄,
- couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène,
- craquage d'hydrocarbures lourds,
- reformage d'hydrocarbures,
- production d'alcènes terminaux à partir d'alcènes de longue chaîne,
- formation d'hydrocarbures de plus petite chaîne à partir d'hydrocarbures de plus longues chaînes,
- préparation d'acétate de vinyle,

Toutefois, les informations permettant de connaître quels sont les procédés MO catalytiques actuellement opérés à l'échelle industrielle sont inexistantes, soit parce que des tel procédés n'ont pas été implémentés avec succès, soit parce que les nouvelles technologies requises sont strictement protégées par le secret. Néanmoins, le potentiel pour des applications industrielles des MO en catalyse reste important.⁽⁴¹⁾

A l'échelle semi-industrielle, Sairem a conçu le prototype Labotron (*Figure 1-47*), pouvant opérer en mode fermé et en continu pour des synthèses de jusqu'à 1 kg/h. Le Labotron est employé comme outil pour évaluer la faisabilité industrielle de procédés mettant en œuvre

des synthèses et des extractions. Le réacteur travaille à une puissance maximale de 30 kW à 915 MHz, avec possibilité d'extrapoler à 100 kW pour des productions plus importantes. En opération continu, le Labotron offre la possibilité de recirculation à des débits ≤ 5 L/min. Le réacteur en mode fermé avec agitation magnétique possède un volume réactionnel ≤ 60 l. Ce réacteur emploie la technologie INTLI (Internal transmission line) schématisée *Figure 1-48*, permettant d'apporter des densités d'énergies considérables au cœur des milieux réactionnels, tout en maintenant un refroidissement efficace. ⁽¹¹⁹⁾

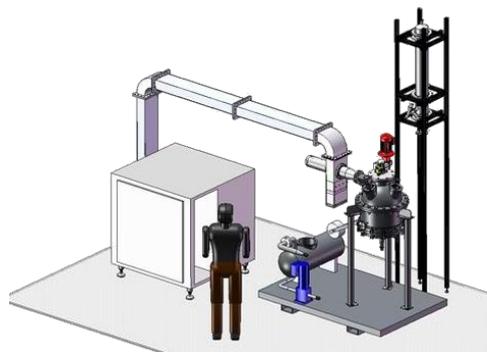


Figure 1-47. Réacteur Labotron de Sairem. ⁽¹¹⁹⁾

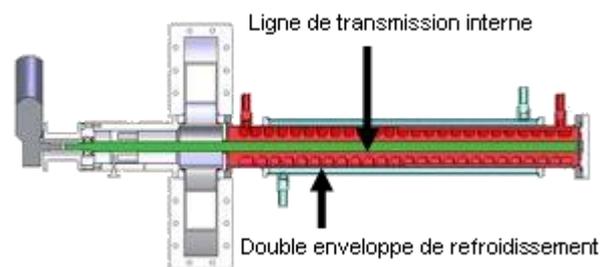


Figure 1-48. Technologie INTLI de Sairem. ⁽¹¹⁹⁾

L'équipe d'Esveld et Chemat a présenté en 2000 un réacteur MO conçue pour une opération en milieu sans solvant ⁽²⁷⁾. Le réacteur consistait en un convoyeur transportant des récipients ouverts en Pyrex, dans un tunnel MO multimode. Le convoyeur se déplace à 17 cm/min et les récipients sont étroitement rassemblés pour constituant un « lit virtuel » de 24 cm de longueur. Une réaction modèle d'estérification de l'acide stéarique avec l'alcool stéaryle catalysée par des montmorillonites du type KSF a été choisie pour étudier la faisabilité de l'extrapolation du procédé. Le réacteur opérait avec une puissance maximale de 6 kW. A un débit d'alimentation de 12 kg/h, l'ester stéaryle stéarate (composé cireux) a été produit à 170°C à une échelle de 100 kg par jour avec une pureté de 95% ⁽²⁸⁾. La rapidité du chauffage avec micro-ondes a représenté une diminution dans le temps d'opération par rapport au procédé classique. Cependant, la conversion était différente dans plusieurs zones du mélange contenu dans chaque support. En effet, la réaction se développe plus lentement sur les parois du support en comparaison avec le centre, ceci dû aux pertes thermiques et aux profils de températures occasionnés par les variations du champ dans le lit réactionnel.

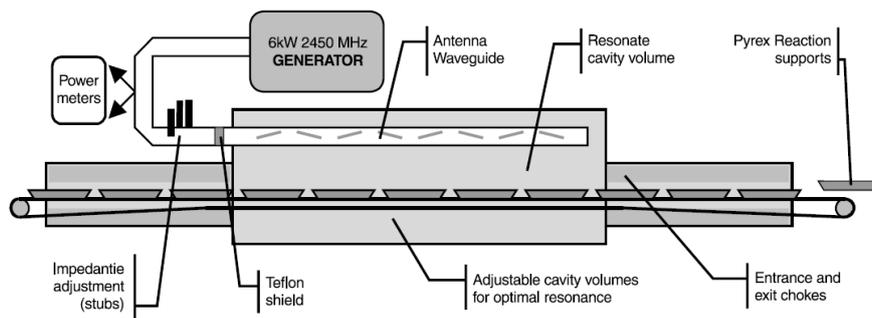


Figure 1-49. Réacteur micro-ondes continu en milieu sans solvant. ⁽²⁷⁾

Pour répondre aux besoins de production industrielle, des instruments ont été développés par Milestone, notamment le prototype ETHOS pilot 400 (Figure 1-50) qui est conçu pour l'extrapolation à l'échelle du kilogramme. Ce système peut être opéré en mode fermé ou en continu avec une puissance fournie de 0-2,5 kW pouvant être augmentée jusqu'à 5 kW si nécessaire. Les cellules réactionnelles en quartz ou céramique sont fabriquées sur mesure (plusieurs diamètres et longueurs sont disponibles). La haute performance de ce système a été prouvée par Nüchter en 2004 avec la mise en route en continu (2,2 l/h) de l'estérification du linalool à l'échelle d'un lot de 25 kg. ⁽⁸¹⁾



Figure 1-50. Pilote ETHOS 400, Milestone. ⁽⁵⁸⁾

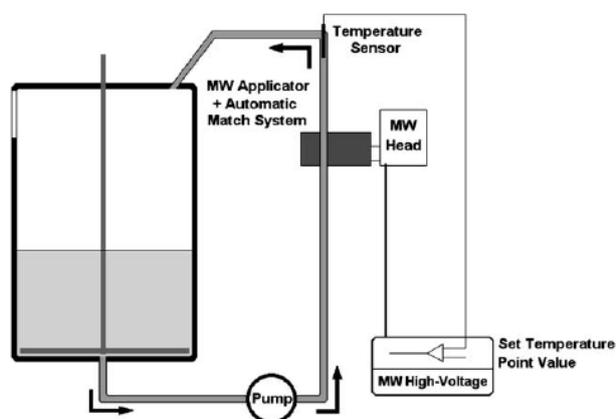


Figure 1-51. Pilote industriel de Sairem pour la production de Laurydone. ⁽⁵⁸⁾

L'application MO conduisant à la production la plus importante pour des synthèses organiques a été implémenté par Sairem en France, en collaboration avec BioEurope et de Dietrich. Ce réacteur de 1 m³ a été construit sur mesure pour la production de Laurydone, employant un générateur MO de 6 kW pour une opération en boucle fermée avec recirculation. Ce réacteur a montré une performance énergétique élevée par rapport à la

technique classique (40% de réduction de la puissance consommée), ainsi qu'une diminution de 80% de la durée totale d'opération ⁽⁵⁸⁾. Le pilote a été construit suivant une démarche empirique et a permis à Sairem de démontrer qu'il est techniquement possible d'extrapoler les réacteurs micro-ondes.

1.6.4 Stratégies d'extrapolation des réacteurs micro-ondes

Dans la littérature quelques auteurs mentionnent des stratégies d'extrapolation pour des réacteurs micro-ondes commerciaux. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la technique couramment employée pour l'extrapolation d'une réaction en mode fermé est la synthèse en parallèle multi-réceptacles en multimode. ^(102, 58, 103)

Strauss a proposé en 2009 une stratégie d'essais et erreurs pour l'extrapolation des procédés MO en mode fermé avec des réacteurs commerciaux ⁽¹⁰³⁾. Cette stratégie consiste tout d'abord à optimiser les conditions d'opération de la réaction à petite échelle. Ensuite, Strauss recommande d'extrapoler en gardant les conditions optimisées et en augmentant les volumes traités par un facteur 10 (passer de 1 ml à 10 ml, de 10 ml à 100 ml, etc.), en réoptimisant les conditions opératoires si nécessaire. Une autre stratégie d'extrapolation proposée par le même auteur consiste à passer du procédé micro-ondes fermé au continu, en utilisant des réacteurs commerciaux. La méthode correspond à celle utilisée typiquement pour passer d'une opération en réacteur fermé au continu avec un chauffage classique et qui ne tient donc pas compte de la spécificité de l'interaction des micro-ondes avec la matière.

Esveld a décrit la méthodologie suivie par son équipe pour la construction du réacteur micro-ondes détaillé précédemment pour produire 100 kg/jour d'un ester cireux (*Figure 1-49*) ^(27, 28). Tout d'abord, les propriétés diélectriques du milieu réactionnel ont été mesurées afin de calculer l'intensité de champ minimale à appliquer dans le réacteur pour avoir les températures de réaction souhaitées, tout en tenant compte des pertes thermiques. Ensuite, un four MO en forme de tunnel (utilisé dans le domaine de la décongélation) a été modifié dans le but d'avoir un champ le plus homogène possible dans la cavité. Cependant, comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, des profils

de température non homogènes ont été observés dans la pratique, affectant ainsi le déroulement de la réaction. En ce qui concerne l'estimation des propriétés diélectriques, les auteurs mentionnent l'utilisation d'un mélange réactionnel mais ne signalent pas si ces mesures permettent de prédire l'évolution de ces propriétés avec l'avancement de la réaction.

Nous n'avons pas trouvé de références proposant des méthodologies générales pour le dimensionnement des réacteurs micro-ondes agités à une échelle industrielle. La méthodologie d'extrapolation présentée par Esveld concerne un milieu réactionnel visqueux, sans agitation. Cependant, ses travaux mettent en relief l'importance de considérer la spécificité de l'interaction des micro-ondes avec le milieu irradié pour un dimensionnement optimal du réacteur industriel.

1.6.5 Simulation de réacteurs micro-ondes

En 1995, une étude a été présentée par Saillard ⁽⁹³⁾ visant la modélisation des profils de températures en 2D dans des solvants irradiés par micro-ondes. L'emploi des méthodes d'éléments finis a présenté des limitations dus aux hétérogénéités du champ électrique. Depuis, des outils de calcul comme Comsol Multiphysics et HFSS (High Frequency Structure Simulator) ont été mis au point pour la réalisation de calculs d'absorption des micro-ondes.

Le logiciel Comsol dispose de modules de simulation de radiofréquences intégrant le chauffage par MO. Grâce à une interface visuelle il est possible de dimensionner des applicateurs MO et de calculer le profil de températures dans un matériau ainsi que les profils des champs électromagnétiques (EM). Dans le cadre de ce travail de thèse, deux formations en Comsol ont été suivies, dont une concernant la simulation de radiofréquences et chauffage MO. Lors de ces formations des travaux dirigés ont été réalisés et certains des résultats sont présentés *Figure 1-52* et *Figure 1-53*.

La *Figure 1-52* montre la répartition du champ électrique dans un circulateur à 3 ports utilisant de la ferrite (matériel anisotrope) pour isoler les composants MO de l'un des trois

ports. Ainsi, le champ transmis dans un port est couplé préférentiellement vers l'un des deux autres ports. Dans le cas simulé, la ferrite agit comme une antenne qui couple un transmetteur et un récepteur.

La *Figure 1-53* illustre le profil de température au centre d'une pomme de terre chauffée dans un four MO typique (1 kW, 2,45 GHz) pendant 5 secondes. Pour cette simulation nous avons utilisé le module « chauffage par micro-ondes » couplé au module « conduction de chaleur ». Due à la basse conductivité thermique de la pomme de terre, la chaleur est distribuée très lentement et le profil de températures présente un pic élevé au centre. Si on continu à chauffer, le centre peut atteindre les 100°C, l'eau contenue bout et la vapeur transporte la chaleur vers les couches extérieures de la patate. Ceci change les propriétés diélectriques de l'échantillon et les modèles simples d'absorption MO et de transfert de chaleur utilisés ne peuvent pas gérer ces effets non linéaires. Il faut connaître l'évolution des propriétés diélectriques avec la température pour élaborer des modèles plus sophistiqués.

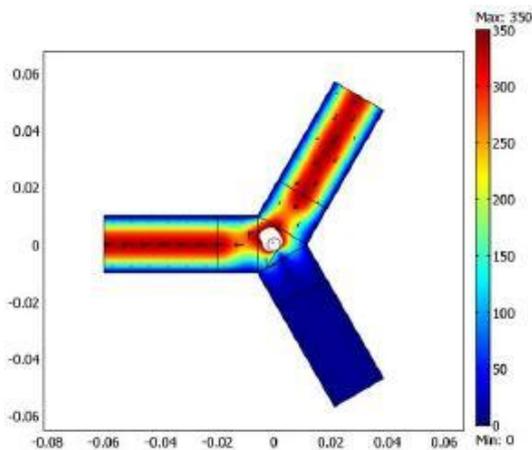


Figure 1-52. Simulation du champ électrique (W/m^2) dans un circulateur à trois ports.

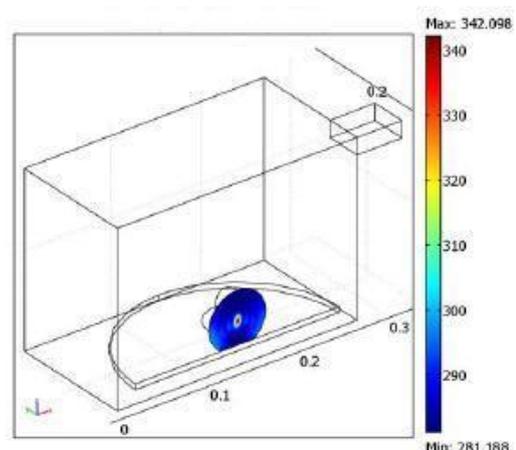


Figure 1-53. Simulation du profil de températures (K) d'une pomme de terre dans un four MO.

Avec le logiciel HFSS, des cartographies du champ électrique peuvent être dressées (2D et 3D). Pour générer la solution du champ EM, HFSS emploie une méthode d'éléments finis et calcule le champ électrique dans l'élément employant les équations de Maxwell transformées et résolues avec des méthodes numériques traditionnelles. ⁽¹⁰⁾

L'équipe de Bonnet et Stele a présenté une étude du profil thermique dans un réacteur MO continu conçu pour des réactions en catalyse hétérogène⁽¹⁰⁾. La simulation des profils

thermiques axiaux et radiaux a été limitée à un milieu homogène et sans mouvement. La simulation a été lancée en utilisant l'eau comme substance modèle et en négligeant les phénomènes conductifs et convectifs. Les résultats de la simulation (Figure 1-54) ont été comparés à des mesures de température expérimentales et un bon accord a été trouvé entre les deux. Les auteurs ne font pas référence à la variation des propriétés diélectriques de l'eau avec la température. Les résultats n'ont pas été utilisés pour la mise en route de la réaction en continu.

Le groupe de travail de Conner a étudié la distribution du champ électromagnétique avec HFSS dans le réacteur Mars de CEM utilisé pour la synthèse de zéolithes⁽²³⁾. L'équipe a utilisé un ensemble de propriétés diélectriques fixe, mesurées pour la solution de départ. Les résultats de la simulation (Figure 1-55) ont permis d'expliquer la morphologie des zéolithes synthétisées qui ne peut être obtenue avec un chauffage conventionnel.

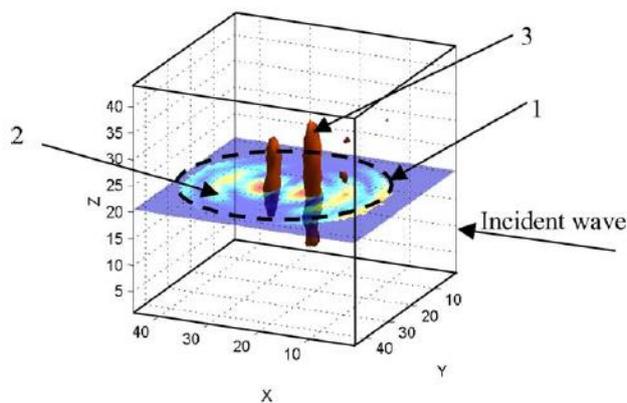


Figure 1-54. Distribution du champ électrique MO dans l'eau obtenue avec HFSS.⁽¹⁰⁾

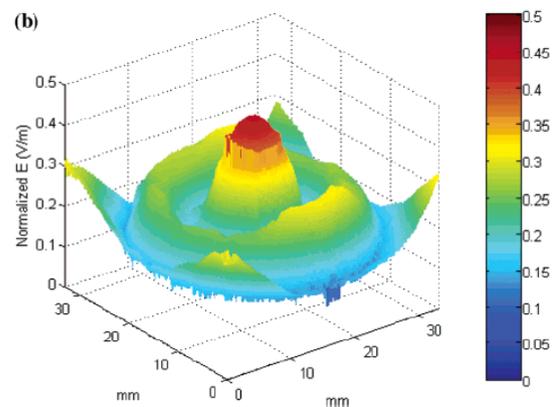


Figure 1-55. Champ électrique MO dans une solution de silicalite obtenu avec HFSS.⁽²³⁾

Nous n'avons pas repéré de simulations de l'absorption micro-ondes dans des réacteurs en conditions réelles d'opération. La réalisation de simulations de ce type nécessite de connaissances approfondies en physique et en technologie micro-ondes. Des modules de « génie chimique » et de « génie de la réaction » sont aussi disponibles sur Comsol, ce qui ouvre la porte à ce sujet très intéressant, très complexe et nécessitant d'un travail d'équipe pluridisciplinaire : la simulation de réacteurs MO.

1.7 Discussion et conclusions sur l'étude bibliographique

L'utilisation des MO pour la synthèse chimique n'est pas un domaine traditionnel du génie chimique. Cette étude bibliographique nous a tout d'abord permis d'acquérir des connaissances sur la physique et sur la technologie MO appliquée aux réacteurs.

Nous avons aussi identifié des caractéristiques qui rendent l'utilisation des micro-ondes intéressante pour l'activation de réactions chimiques. Les caractéristiques citées dans la littérature peuvent être soit spécifiques aux MO, soit particulièrement faciles à atteindre avec les MO. Elles incluent :

- ✓ Des vitesses de chauffage très élevées qui réduisent les temps d'opération.
- ✓ Un chauffage sélectif de certains matériaux, seulement réalisable avec des micro-ondes.
- ✓ Un chauffage à cœur des milieux qui minimise les effets de paroi du réacteur.
- ✓ La possibilité de réaliser des synthèses en milieu libre de solvant. Ceci minimise les quantités des matières mises en jeu ainsi que les opérations unitaires post-réaction comme la séparation de solvants.

Nous analysons ici les différences entre un chauffage classique et un chauffage micro-ondes afin de déterminer les avantages du chauffage micro-ondes, ainsi que ses faiblesses. Le chauffage traditionnel dans un réacteur est réalisé par chauffage conductif avec une source externe de chaleur (par exemple, par chauffage électrique de la paroi du réacteur) et la chaleur est ensuite distribuée par conduction et par convection dans la masse réactionnelle. Ceci est donc un moyen de transfert d'énergie plutôt lent et inefficace. Le chauffage par MO est principalement effectué par absorption directe dans la masse réactionnelle, conduisant à des vitesses de chauffage élevées.

En revanche, le chauffage conductif/convectif est général, applicable à tout fluide, alors que le chauffage par micro-ondes est restreint à des milieux absorbants. Cet aspect peut être considéré comme une limitation des micro-ondes mais en même temps ceci rend possible le chauffage sélectif de composés particuliers. Par exemple, il serait possible de chauffer un

catalyseur solide qui absorbe bien les micro-ondes, tout en maintenant le liquide à une température plus basse, à condition que le transfert thermique convectif-conductif entre le solide et le liquide soit limité et que le liquide n'absorbe pas bien les micro-ondes. Cette application permettrait de diminuer la consommation énergétique d'une part en ne préchauffant pas le fluide en entrée du réacteur et d'autre part en positionnant en sortie un échangeur de plus petite dimension.

Le principal avantage du chauffage conventionnel est l'existence d'une technologie bien développée et bien acceptée à l'échelle industrielle, en ce qui concerne les procédés de synthèse chimique. La technologie micro-ondes est maintenant bien développée pour des réacteurs de laboratoires mais son application pour des réacteurs industriels n'est pas encore étendue. Le *Tableau 1-4* résume les comparaisons entre le chauffage par micro-ondes et le chauffage conventionnel pour la mise en œuvre de synthèses chimiques.

	CHAUFFAGE CONVENTIONNEL	CHAUFFAGE PAR MICRO-ONDES
Processus de transfert d'énergie	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Primaire par conduction ✓ Secondaire par convection 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Primaire par interaction MO/matière ✓ Secondaire par conduction/convection
Limitations	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Faible rendement énergétique ✓ Chauffage lent ✓ Effet de paroi 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chauffage spécifique ✓ Technologie industrielle en développement
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chauffage + général ✓ Technologie industrielle mature 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Meilleure utilisation de l'énergie ✓ Chauffage rapide sélectif ✓ Effets de paroi réduits ✓ Chauffage spécifique

Tableau 1-4. Comparaison du chauffage micro-ondes avec le chauffage classique.

En ce qui concerne les propriétés diélectriques, nous avons observé des valeurs publiées des propriétés diélectriques d'un même composé qui varient d'une publication à une autre. Par exemple, pour une fréquence de 2,45 GHz, les données publiées par Mingos et Baghurst⁽⁷⁴⁾ (Tableau Annexe1) reprenant le travail de von Hippel du MIT sont comparées *Tableau 1-5*

avec les données publiées par Hayes⁽⁴²⁾ de la corporation CEM (*Tableau 1-2*). Nous observons des différences remarquables et nous nous posons la question de l'influence de la technique de mesure employée.

Composé	ε'			ε''		
	Mingos et Baghurst ⁽⁷⁴⁾	Hayes ⁽⁴²⁾	% Différence	Mingos et Baghurst ⁽⁷⁴⁾	Hayes ⁽⁴²⁾	% Différence
Eau	76.7	80.4	4.6%	12	9.89	21.3%
Méthanol	23.9	32.6	26.7%	15.3	21.483	28.8%
Ethanol	6.5	24.3	73.3%	1.6	22.87	93.0%
Butanol	3.5	17.1	79.5%	1.6	9.764	83.6%
Propanol	3.7	20.1	81.6%	2.5	15.21	83.6%
Ethylène glycol	12	37	67.6%	12	49.95	76.0%

Tableau 1-5. Comparaison des valeurs de propriétés diélectriques publiées pour certains composés.

Par rapport aux réacteurs MO de laboratoire, les équipes de recherche en synthèse chimique ont utilisé surtout des réacteurs commerciaux, parfois modifiés. C'est aussi la tendance actuelle puisque la technologie des différents fabricants est bien développée. Les prototypes MO spécifiques sont donc rarement construits sur mesure. Cependant, quelques auteurs ont observé des limitations de réacteurs commerciaux en ce qui concerne l'agitation et la mesure des températures.

Le faible nombre de réactions sous MO ayant été effectuées au-delà de l'échelle du kilogramme peut être interprété comme un manque de développement de cette technologie. Ceci est dû en partie aux limitations technologiques décrites, mais aussi aux différences entre l'approche des chimistes, découvreurs du fait chimique à l'échelle du laboratoire, et les ingénieurs de procédés pour lesquels les données nécessaires à l'extrapolation doivent être précises et optimisées.

L'étude bibliographique nous a permis d'identifier les verrous techniques et scientifiques que présente l'extrapolation des réacteurs MO. Les verrous techniques concernent :

- ✓ Le choix de la technologie pour l'application et la transmission des micro-ondes : il est souvent difficile de déterminer quelle technologie sera la plus convenable pour une application donnée puisque les critères de comparaisons manquent.
- ✓ Le choix du générateur micro-ondes : si il n'existe pas de limitation technique pour disposer de la puissance souhaitée à concurrence de 30 kW, il n'en reste pas moins qu'une telle puissance ne peut pas raisonnablement être délivrée sans estimation préalable de la formation de points chauds et de vaporisation de la charge.
- ✓ Les mesures adéquates des températures dans les réacteurs MO demeurent dans certains cas une limitation technique. Les mesures de température par IR indiquent des températures sur la surface. Les capteurs optiques sont limités à des températures inférieures à 250°C.
- ✓ Le prix de la technologie micro-ondes et la basse efficacité de certains générateurs : bien sûr, les coûts d'une technologie deviennent compétitifs dans la mesure où cette technologie se répand. La technologie MO est bien implémentée dans le domaine agro-alimentaire mais la pénétration dans des nouveaux marchés industriels, comme les synthèses organiques, contribuerait à l'avancement du développement de cette technologie.

Ces limitations techniques rejoignent les verrous scientifiques qui ont été identifiés, à savoir :

- ✓ Bien qu'il existe des bases de données des propriétés diélectriques de toute une gamme de matériaux, les propriétés diélectriques de mélanges, nécessaires pour choisir la technologie micro-ondes, sont généralement méconnues. La puissance locale appliquée dans un milieu qui est un absorbant faible des micro-ondes ne peut pas être la même qui serait appliquée avec un absorbant fort. Il n'existe pas de corrélations permettant de prédire les propriétés diélectriques des mélanges de composés chimiques.

- ✓ Les résultats publiés dans la littérature, parfois contradictoires, ne permettent pas à ce jour de disposer d'une conclusion définitive sur l'existence d'un effet MO non thermique. Il est toujours utile de réaliser des comparaisons de chauffage MO/classique. Il serait risqué d'extrapoler un réacteur basé sur un « effet MO non-thermique » sans pouvoir établir la loi de comportement associée.
- ✓ La complexité du transfert d'énergie dans un réacteur MO agité contenant des composés de propriétés diélectriques différentes. Les mécanismes de transfert entre molécules de propriétés diélectriques très différentes ne sont pas bien connus.
- ✓ La réalisation de simulations d'absorption micro-ondes dans des milieux multicomposés est très complexe. En conséquence, les publications de simulations de l'absorption des micro-ondes dans des milieux se limitent à un seul composé modèle ou à des mélanges pour lesquels les propriétés diélectriques sont considérées constantes.

Il existe des réacteurs MO commerciaux capables de fournir des productions à l'échelle de quelques kilogrammes. Certains prototypes industriels ont été brevetés et très peu ont été montré publiquement. Cependant, il n'existe pas de méthodologie d'extrapolation générale connue pour le dimensionnement de réacteurs MO industriels. L'extrapolation des réacteurs MO de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle est, de toute évidence, un domaine de recherche où science et technologie doivent se rejoindre.

1.8 Objectifs du projet et méthodologie de travail

L'objectif global de ce projet est de proposer une méthodologie d'extrapolation à une échelle industrielle (pour des productions de plusieurs dizaines de kilogramme par jour) des réacteurs micro-ondes de type cuve agitée, en nous basant sur les observations expérimentales réalisées avec un pilote de laboratoire fiable et sur la théorie et la technologie des micro-ondes.

Cet objectif global nous conduit aux objectifs spécifiques et à la démarche suivante :

- 1) Le choix d'une réaction cible à mettre en œuvre sous micro-ondes :
 - a. Tâche N°1 : définition des critères de sélection de la réaction cible.
 - b. Tâche N°2 : définition de la méthodologie de sélection de la réaction cible incluant des essais avec chauffage classique.
 - c. Tâche N°3 : mise en route de la méthodologie de sélection et choix de la réaction cible

- 2) La construction d'un pilote micro-ondes monomode de laboratoire qui nous permette de suivre et de contrôler les conditions opératoires, avec des mesures adéquates des températures et une agitation de qualité. Ce pilote devra être flexible pour la mise en œuvre de plusieurs types d'opérations.
 - a. Tâche N°1 : conception, dimensionnement et validation des plans du pilote.
 - b. Tâche N°2 : achat/fabrication des pièces/instrumentation constituant le pilote.
 - c. Tâche N°3 : montage est mise en route du pilote.
 - d. Tâche N°4 : tests de qualification et caractérisation du pilote.

- 3) La mise en œuvre de la réaction cible sous micro-ondes :
 - a. Tâche N°1 : établissement du protocole expérimental.
 - b. Tâche N°2 : expérimentation en réacteur fermé.
 - c. Tâche N°3 : expérimentation en réacteur ouvert.
 - d. Tâche N°4 : expérimentation en milieu peu polaire.
 - e. Tâche N°5 : comparaison des résultats avec un chauffage classique et discussion sur l'existence/absence d'effets micro-ondes non-thermiques pour la réaction.

- 4) L'élaboration d'une méthodologie d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes.

La méthodologie et les objectifs du travail sont illustrés ci-dessous :

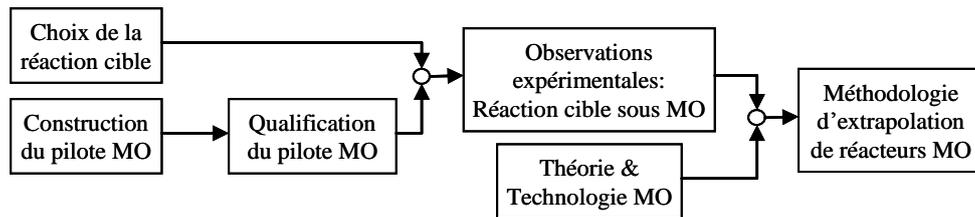


Figure 1-56. Schéma des objectifs et de la méthodologie de travail

L'équipe organisée autour de ce travail de thèse est composée de scientifiques, d'ingénieurs et de techniciens en génie des procédés d'une part, et en application des micro-ondes, d'autre part. Des réunions sont organisées régulièrement (2 à 4 mois) avec les partenaires, ce qui permet de partager des savoirs-faire, de débattre des évolutions techniques et scientifiques du projet, et de définir les perspectives et les actions à mener. Des échanges moins formels sont aussi entretenus selon les besoins ponctuels du projet.

2 Choix de la Réaction Cible

2.1 Critères de choix

Pour nos études expérimentales sous micro-ondes nous devons sélectionner une réaction modèle. Les critères de sélection suivants ont été posés :

- 1) Réaction catalytique liquide-solide. Nous pourrions ainsi observer le possible chauffage sélectif de catalyseurs solides.
- 2) Cinétique connue, détaillée, simple, avec publication récente dans la littérature. Ceci nous aiderait à réaliser des comparaisons avec le chauffage conventionnel sans expérimentation parallèle.
- 3) Matières premières peu coûteuses et facilement disponibles.
- 4) Réactifs et produits sensibles au chauffage par pertes diélectriques, avec si possible des capacités d'absorption variées.

Avec ces critères fixés, notre intérêt s'est porté sur des réactions d'estérification. En effet, les réactions d'estérification sont en général catalysées avec des catalyseurs solides variés et c'est un type de réaction qui est couramment étudiée. De plus, les espèces mises en jeu ne sont pas onéreuses et sont disponibles dans le commerce. En outre, l'utilisation des esters dans l'industrie est très variée (arômes, pharmacie, plastiques, monomères de polymérisation, émulsifiants dans l'industrie cosmétique et alimentaire, etc.). Les réactions d'estérification mettent en œuvre des réactifs polaires (acides carboxyliques et alcools) qui sont absorbants des micro-ondes. L'un des produits, l'eau, est aussi polaire est donc absorbant, alors que le deuxième produit, l'ester, est peu polaire. Nous pourrions ainsi avoir

une capacité globale d'absorption des micro-ondes variable selon l'avancement de la réaction.

Les réactions d'estérification mettant en œuvre le chauffage micro-ondes ont fait l'objet de nombreuses études⁽⁶⁷⁾. La plupart d'auteurs rapportent des vitesses de réactions d'estérification avec des catalyseurs solides sous micro-ondes comparables aux vitesses obtenues avec chauffage conventionnel^(88, 89, 28, 51, 109, 114). Certains auteurs ont cependant rapporté des effets micro-ondes conduisant à une augmentation des conversions pour ces mêmes réactions^(35, 49, 18, 41), ce qui a été généralement expliqué par un chauffage sélectif des catalyseurs solides, même si ces hypothèses n'ont pas été vérifiées expérimentalement.

2.2 Méthodologie de sélection de la réaction cible

Pour le choix de la réaction cible nous avons établie une méthodologie de sélection afin d'entreprendre une démarche organisée et ciblée. Les étapes de cette méthodologie sont :

- 1) **Recherche bibliographique.** Basés sur les critères de sélection énoncés, nous réalisons une recherche bibliographique de réactions d'estérification ayant été activées ou pas sous micro-ondes. Cette recherche sera ciblée sur les publications présentant une cinétique détaillée. Une sélection initiale sera réalisée.
- 2) **Simulation des réactions sélectionnées.** Les réactions sélectionnées dans l'étape précédente sont simulées sur Matlab ou sur Excel (selon la complexité du calcul) en utilisant pour chaque réaction la cinétique publiée, le type de réacteur et les conditions opératoires publiés. Le but de cette étape est de retenir les réactions dont les données fournies par la littérature sont bien reproduites par simulation.
- 3) **Comparaisons entre réactions reproductibles.** Les réactions reproductibles de l'étape précédente sont comparées d'un point de vue cinétique et économique. Selon les résultats des comparaisons nous réalisons une présélection de la réaction cible.

- 4) **Tests préliminaire avec chauffage conventionnel.** Dans cette étape nous validons expérimentalement la cinétique publiée pour la réaction cible présélectionnée à l'aide d'un réacteur de laboratoire avec chauffage classique.
- 5) **Analyse des résultats.** Si les résultats des tests avec chauffage conventionnel sont satisfaisants, alors nous aurons choisi notre réaction cible. Dans le cas contraire, soit nous retournons à l'étape de recherche bibliographique, soit nous reprenons une autre réaction reproductible par simulation s'il y a lieu.

La méthodologie de sélection de la réaction cible est illustrée ci-dessous :

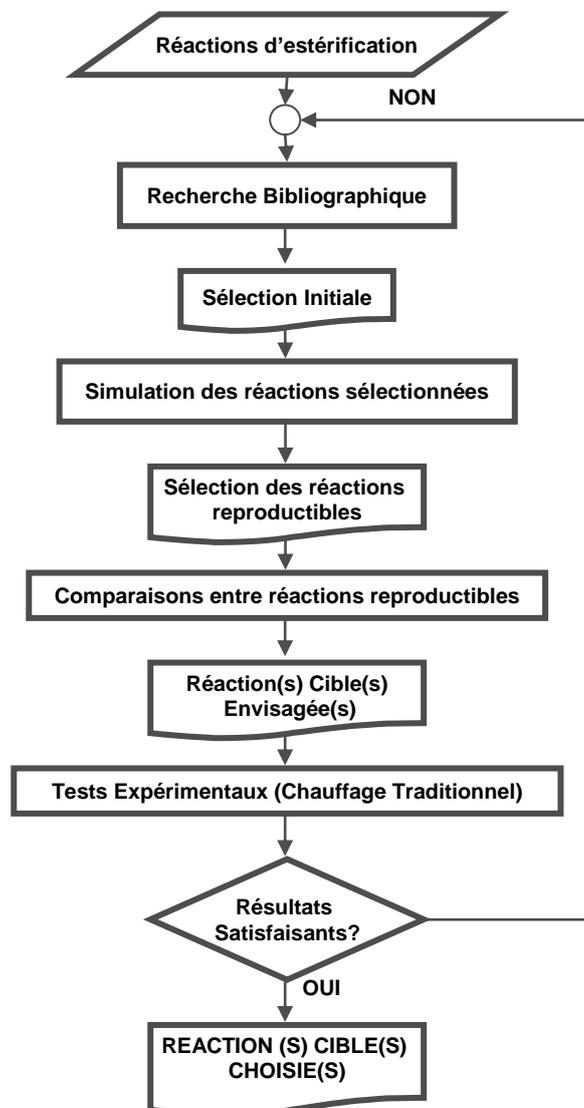


Figure 2-1. Méthodologie de sélection de la réaction cible.

2.3 Mise en place de la méthodologie de sélection

2.3.1 Recherche bibliographique

Fruit de la recherche bibliographique, nous avons réalisé une sélection initiale avec 4 réactions dont les cinétiques détaillées étaient publiées et pour lesquels des réactions secondaires n'ont pas été observées. Ces réactions sont listées *Tableau 2-1*.

Estérification de...	Catalyseurs	Réacteur	Auteur
Acide benzoïque + éthanol	Résine d'échange ionique : AMBERLYST -15	Agité fermé classique et Lit fixe MO	Pipus et al., 2000 ⁽⁸⁴⁾
Acide benzoïque + 2-Ethylhexanol	Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ , ZrO ₂ Sulfaté, Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Montmorillonite KSF	Agité fermé classique et Agité fermé MO	Pipus et al., 2002 ⁽⁸⁵⁾
Acide acétique + méthanol	Catalyseur nanocomposé Nafion/Silica : SAC-13	Agité fermé classique	Liu et al., 2006 ⁽⁶⁸⁾
Acide acétique + alcool amylique	Résine d'échange Ionique : Dowex 50Wx8-100	Lit fixe classique	Lee et al., 2000 ⁽⁶⁴⁾

Tableau 2-1. Réactions cibles sélectionnées dans l'étape bibliographique.

2.3.2 Simulation des réactions sélectionnées

Suivant la méthodologie de sélection, nous réalisons des simulations sur les réactions sélectionnées dans l'étape bibliographique.

2.3.2.1 Simulation de la réaction N°1 : Estérification de l'acide benzoïque avec l'éthanol (Pipus et al, 2000)

La cinétique de cette réaction a été étudiée par Pipus et al. dans un réacteur batch chauffé à 50-80°C dans un bain thermostaté. L'expression cinétique proposée par les auteurs est une expression de la vitesse de disparition de l'acide benzoïque en excès d'éthanol, issue d'un bilan de matière :

$$r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k' C_B^2 \quad \text{avec} \quad k' = k'_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 2-1})$$

- Avec : C_B = concentration d'acide benzoïque (mol.l⁻¹)
 k'_0 = facteur pré-exponentiel = 2,47 x 10⁵ (l.mol⁻¹.s⁻¹)
 E_a = énergie d'activation = 69,1 (kJ.mol⁻¹)
 R = constante des gaz = 8,314 x 10³ (kJ.mol⁻¹.K⁻¹)

Pour la simulation, nous avons repris les expériences utilisées par les auteurs pour déterminer les paramètres cinétiques, avec les mêmes conditions opératoires, à savoir : T = 353 K, concentration de catalyseur = 28,7 g/l. Les auteurs ne donnent pas les valeurs des concentrations initiales des réactifs mais ils indiquent que le rapport molaire éthanol/acide benzoïque est de 10. Avec ce rapport molaire nous obtenons les fractions molaires des réactifs et nous calculons le volume molaire du mélange à la température de réaction à l'aide du logiciel HYSYS. Nous obtenons ainsi une concentration initiale d'acide de 1,47 mol/l.

La Figure 2-2 correspond à une superposition de graphiques qui illustre les comparaisons entre les simulations effectuées au LGPC et les données publiées par Pipus et al (2000), où C représente la concentration d'acide benzoïque. Nous n'obtenons pas d'accord entre les données publiées et les résultats de la simulation. Nous croyons que cette différence peut être due à une erreur dans les données publiées par les auteurs. Alors, cette réaction ne sera pas retenue pour l'étape suivante de notre méthodologie de sélection de la réaction cible.

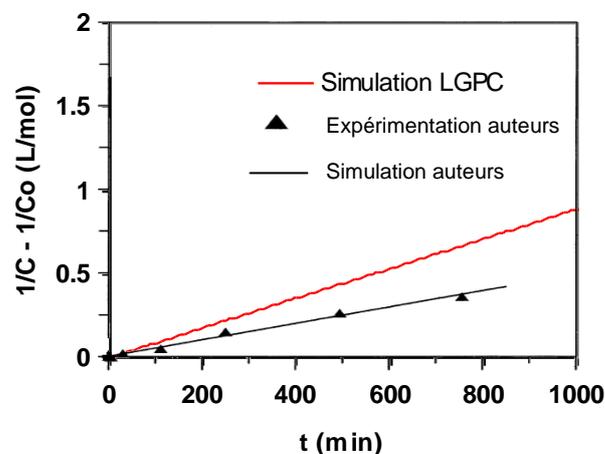


Figure 2-2. Reproduction des données publiées par Pipus et al (2000) pour l'estérification de l'acide benzoïque avec l'éthanol.

2.3.2.2 Simulation de la réaction N°2 : Estérification de l'acide benzoïque avec le 2-Ethylhexanol (Pipus et al., 2002)

Les auteurs ont étudié cette cinétique dans un réacteur batch chauffé avec un bain thermostaté, à 50-90°C. Ils proposent une expression cinétique, issue d'un bilan de matière, pour décrire la vitesse de disparition de l'acide benzoïque en excès de 2-Ethylhexanol :

$$r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k' C_B^2 \quad \text{avec} \quad k' = k'_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 2-2})$$

Avec : C_B la concentration d'acide benzoïque (mol/l), k'_0 le facteur pré-exponentiel (l.mol⁻¹.s⁻¹), E_a l'énergie d'activation (KJ/mol) et R la constante des gaz (KJ/mol/K)

Les paramètres cinétiques pour chacun des catalyseurs employés sont :

Catalyseur	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Montmorillonite KSF	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	ZrO ₂ Sulfaté
k' ₀ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1,48 x 10 ⁸	7,95 x 10 ⁵	1,19 x 10 ³	2,91 x 10 ⁵
E _a (KJ.mol ⁻¹)	92,7	74,1	64,4	87

Les expériences utilisées par les auteurs pour la détermination des paramètres cinétiques ont été reprises par simulation, avec les mêmes conditions opératoires : T= 353 K ; pourcentages massiques des catalyseurs = 2,45% pour le Fe₂(SO₄)₃, 2,90% pour le KSF, 0,74% pour le Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ et 0,74% pour le ZrO₂ sulfaté. Pareil que la réaction précédente, publiée par les mêmes auteurs, la concentration initiale d'acide (0,6 mole/l) a été calculée avec HYSYS en partant du rapport molaire initial indiqué par les auteurs (10 moles d'alcool/mole d'acide).

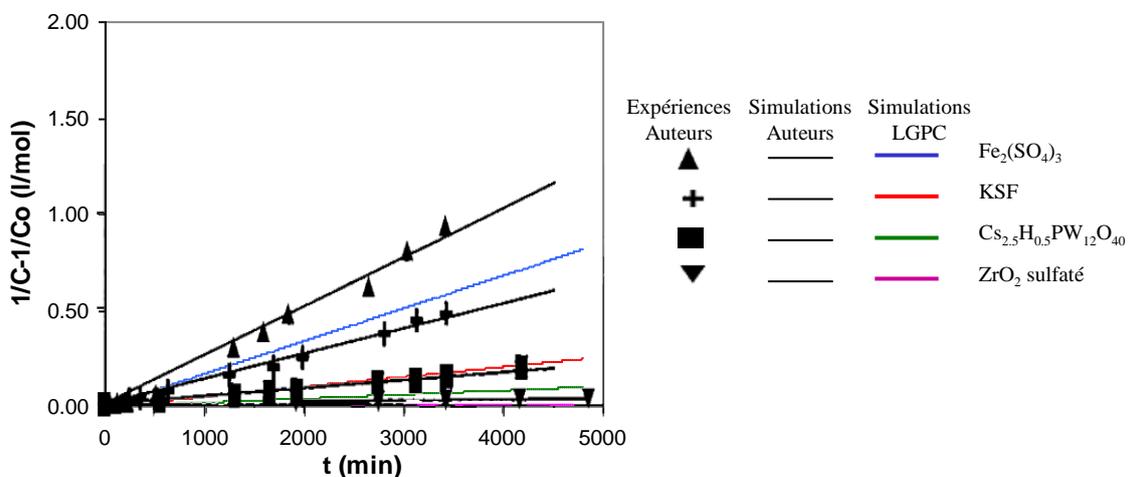


Figure 2-3. Reproduction des données publiées par Pipus et al (2002) pour l'estérification de l'acide benzoïque avec l'éthanol.

Les comparaisons entre les simulations effectuées au LGPC et les données publiées par Pipus et al (20002) sont illustrées par une superposition de graphiques sur la *Figure 2-3*, où C représente la concentration d'acide benzoïque. Pareil que pour la réaction précédente publiée par les mêmes auteurs, nous n'avons pas obtenue de reproduction satisfaisante des données publiées, possiblement dû à des erreurs dans les valeurs publiées par les auteurs. Le profil obtenu avec notre simulation pour le catalyseur KSF se rapproche plus des résultats publiés par les auteurs pour le catalyseur Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀. Au vu du manque d'accord dans la reproduction des données publiées, cette réaction ne sera pas prise en compte pour la suite de notre étude.

2.3.2.3 Simulation Réaction N°3 : Estérification de l'acide acétique avec le méthanol (Liu et al 2006)

La cinétique de cette estérification a été étudiée par Liu et al. dans un réacteur fermé à 60°C, agité à 1133 rpm, avec du THF comme solvant. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un modèle cinétique d'Eley-Rideal basé sur un mécanisme réactionnel proposé par les auteurs. La vitesse de consommation de l'acide acétique présentée est :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{kC_C}{1 + K_M C_M + K_A C_A + K_W C_W} \left(C_M C_A - \frac{C_W C_E}{K_e} \right) \quad (\text{Eq. 2-3})$$

Avec :

- C_A, C_M, C_W, C_E = concentrations d'acide, de méthanol, d'eau et d'ester. (mol.l⁻¹)
- C_C = concentration du catalyseur (g.l⁻¹)
- k = constante de vitesse = 1,50E-04 (l².mol⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)
- K_A, K_M, K_W = constantes d'absorption de l'acide (1,30 x 10⁻¹), du méthanol (0.16), et de l'eau (3,11) (l.mol⁻¹)
- K_e, = constante d'équilibre pour l'estérification (6,2 à 60°C)

Comme dans les autres cas, nous avons réalisé des simulations avec le même type de réacteur utilisé par les auteurs pour différentes concentrations des espèces, à T = 60°C. Toutes les courbes publiées par les auteurs ont été reproduites avec succès par les simulations. La Figure 2-4 illustre les résultats obtenus avec la superposition des profils de conversions de l'acide que nous avons obtenues par simulation et les courbes publiées par

les auteurs. Nous retiendrons cette réaction pour la suite de notre méthodologie de sélection de la réaction cible.

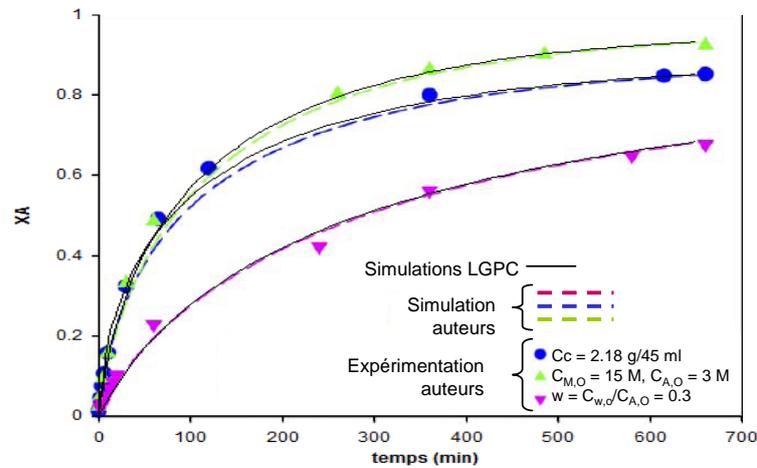


Figure 2-4. Reproduction des données de Liu et al (2006) pour l'estérification de l'acétique avec le méthanol.

2.3.2.4 Simulation de la réaction N°4 : Estérification de l'acide acétique avec le pentanol (Lee et al, 2000)

La cinétique a été étudiée dans un réacteur lit fixe chauffé par une huile de silicone circulant dans l'enveloppe du réacteur et dans les conditions opératoires suivantes :

- T= 50-120 °C
- P = atmosphérique
- Rapport molaire alcool/acide (θ_{BO}) = 1 – 10)
- Concentrations initiales d'acide = $0,740 \times 10^{-3} - 6,0269 \times 10^{-3}$ (mol.ml⁻¹)
- Temps de contact, ($\tau = W/q$) = 0,6 – 10,93 (g.min.cm⁻³)
- Charge de catalyseur, W = 4,047 – 2,015 (g)

Le modèle le mieux ajusté aux données expérimentales est de type Langmuir-Hinshelwood modifié. La vitesse de consommation de l'acide acétique proposée est donnée par :

$$-r_A = \frac{A_f \exp\left(\frac{-E_o}{RT}\right) \left(a_A a_B - \frac{A_r}{A_f} a_C (a_D)^\alpha \right)}{\left[1 + K_B a_B + K_D (a_D)^\alpha \right]^2} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

où : r_A = vitesse de réaction de l'acide (mol.min⁻¹.kg⁻¹)
 a_A, a_B, a_C, a_D = activité de l'acide, le pentanol, l'ester et l'eau, respectivement

E_0	= Energie d'activation (réaction d'allée et de retour) = 46,41 kJ.mol ⁻¹
A_f, A_r	= facteurs pré-exponentiels d'Arrhenius pour les réactions d'allée (1,2914 x 10 ⁸) et de retour (1,6143 x 10 ⁸) (mol.min ⁻¹ .kg ⁻¹)
K_B, K_D	= constantes d'absorption du pentanol (0,820) et de l'eau (9,107)
α	= paramètre d'ajustement empirique

En raison des affinités plus fortes de la résine (catalyseur Dowex) avec l'eau et avec l'alcool, les termes d'absorption de l'acide et de l'ester ont été négligés. La non idéalité de chaque espèce dans les mélanges liquides a été représentée par les coefficients d'activité a .

Le calcul des coefficients d'activité a été réalisé avec la méthode NRTL. Les paramètres binaires pour ce mélange ont été publiés par les mêmes auteurs dans un article antérieur ⁽⁶³⁾. Le détail de la méthode NRTL, ainsi que les paramètres binaires utilisés, sont présentés dans l'Annexe D.

Un bilan matière sur le lit fixe nous a permis de prédire les conversions d'acide acétique, X_A , sur Matlab, en utilisant les conditions expérimentales présentées par les auteurs. Les courbes publiées par les auteurs montrant l'effet du rapport molaire d'alimentation, de la température et de la charge de catalyseur sur les conversions ont été toutes reproduites avec un excellent accord.

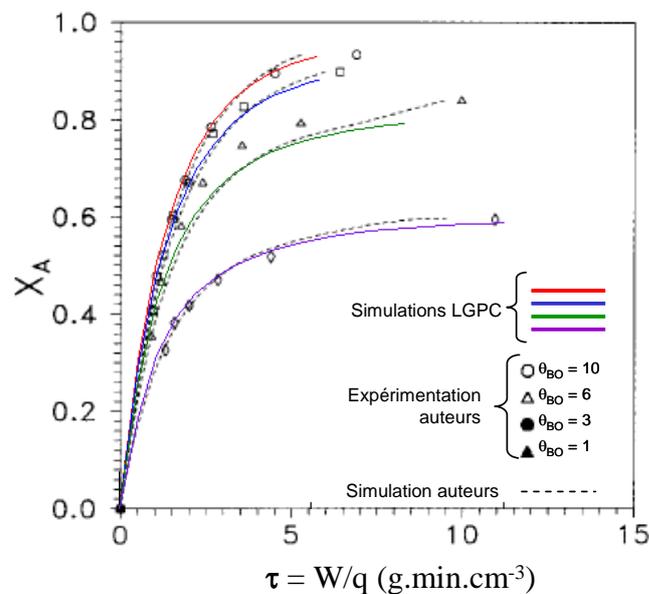


Figure 2-5. Reproduction des données de Lee et al (2000) pour l'estérification de l'acétique avec le pentanol.

La *Figure 2-5* (superposition du graphique publié par les auteurs avec le graphique que nous avons obtenu par simulation) nous montre la reproduction de la courbe qui illustre l'influence de \mathbb{B}_0 (rapport molaire alcool/acide en entrée du réacteur) sur la conversion d'acide acétique en fonction du temps de contact à 80°C et 4,047 g de catalyseur. Au vu des résultats satisfaisants obtenus, cette réaction sera retenue pour la suite de nos études visant la sélection d'une réaction cible à mettre en œuvre avec chauffage micro-ondes.

2.3.2.5 Conclusions sur les simulations des réactions :

Les simulations réalisées pour les quatre réactions sélectionnées initialement nous ont donné une bonne reproductibilité pour les réactions catalytiques d'estérification de l'acide acétique avec le pentanol (Lee et al, 2000) et avec le méthanol (Liu et al, 2006).

2.3.3 Comparaisons entre réactions reproductibles

Les réactions dont les résultats publiés ont été reproduits avec succès par simulation seront comparées sur des critères cinétiques et économiques.

2.3.3.1 Comparaisons cinétiques

Les modèles cinétiques des réactions reproductibles ont été employées sur un modèle d'un réacteur agité fermé afin de comparer leur comportement cinétique sous les mêmes conditions opératoires. La *Figure 2-6* montre les résultats des simulations avec les réactions d'estérification de l'acide acétique avec le méthanol catalysée par le SAC-13 (Liu et al.) et avec le pentanol catalysée par le Dowex (Lee et al.). Les conditions opératoires utilisées sont : $T=60^\circ\text{C}$, $C_{\text{cat}}=100\text{g.l}^{-1}$, $C_{\text{acide}}=2\text{ mol.l}^{-1}$, $C_{\text{alcool}}=8,1\text{ mol.l}^{-1}$.

Pour les mêmes conditions opératoires, la réaction proposée par Liu et al. a été plus performante, avec une conversion finale de 95,3% contre 87% pour la réaction publiée par Lee et al. Nous observons tout de même que la vitesse de la réaction proposée par Liu et al.

est supérieure à celle de l'estérification proposée par Lee et al. Les vitesses initiales sont du même ordre de grandeur.

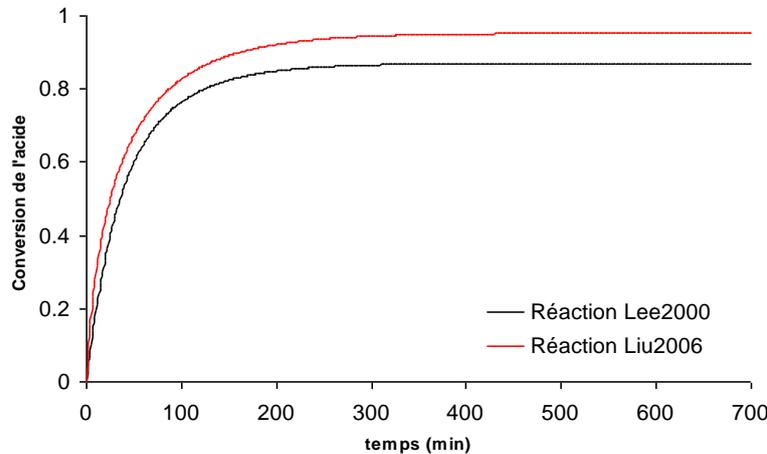


Figure 2-6. Comparaison des profils de conversion des réactions d'estérification reproductibles. $T = 60^{\circ}\text{C}$, $C_{cat} = 100 \text{ g}_{cat} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{acide} = 2 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{alcool} = 8,1 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$.

En ce qui concerne l'applicabilité du modèle cinétique (loi de vitesses + paramètres cinétiques), le modèle de Lee et al (2000) est utilisable pour toute une gamme de températures à pression atmosphérique, seulement limitée par les températures d'ébullition des réactifs et produits. Les paramètres du modèle cinétique de Liu ont été établis à une seule température (60°C). De ce fait, elle n'est pas extrapolable à d'autres températures de fonctionnement.

2.3.3.2 Comparaisons économiques

L'un des critères que nous avons posé pour le choix de la réaction cible concerne le coût et la disponibilité des matières premières. Les réactifs et les catalyseurs employés pour les réactions d'estérification de Lee et de Liu sont disponibles dans le marché et donc leur disposition ne représente pas d'inconvénient. Les prix du marché, au mois de novembre 2007, des réactifs et des catalyseurs employés pour ces réactions sont :

Prix des réactifs :

Acide Acétique (Lee al., Liu et al.):	1L – 9.73 €, soit 9.73€/l
Pentanol (Lee et al.):	2,5 l – 42,3 €, soit 16.92 €/l
Méthanol (Liu et al.):	2,5 l – 25 €, soit 10 €/l
Solvant THF (Liu et al.):	35.4 €/l

Prix des catalyseurs :

Dowex 50Wx8-100 (Lee et al.):	100 g – 55 €, soit 0.55€/gcat
SAC-13 (Liu et al.):	25g – 345.4 €, soit 13.82 €/gcat

Nous constatons que le méthanol est moins cher que le pentanol mais leurs prix sont du même ordre de grandeur. En ce qui concerne les catalyseurs, le SAC-13 est 25 fois plus cher que le Dowex 50Wx8-100.

Le coût de réalisation d'un test employant les mêmes concentrations de réactifs et des catalyseurs pour les réactions de Liu et de Lee est montré *Tableau 2-2*.

	Lee		Liu	
	Quantité	Coût (€)	Quantité	Coût (€)
Acide	114.4 ml	1.11	114.4 ml	1.11
Alcool	880.5 ml	14.9	325.6 ml	3.25
Solvant	-		560 ml	19.9
Catalyseur	10 g	5.5	10 g	138.2
TOTAL		21.51		162.4

Tableau 2-2. Coûts d'un test pour les réactions de Lee et Liu avec les mêmes concentrations des espèces.

Sous les mêmes conditions opératoires, le coût d'un test avec la réaction catalytique proposée par Liu et al. serait 7,5 fois plus cher que le même test avec la réaction proposée par Lee et al.

2.3.3.3 Conclusions sur les comparaisons des réactions

Les comparaisons réalisées entre les réactions d'estérification de l'acide acétique avec le pentanol et avec le méthanol nous montrent que d'un point de vue économique la réaction avec le pentanol s'avère plus attractive.

Par rapport au comportement cinétique des deux réactions, afin d'observer si les micro-ondes peuvent l'accélérer la vitesse de réaction, il serait plus intéressant d'utiliser la réaction d'estérification proposée par Lee et al. puisque elle est plus lente. En outre, utiliser la réaction publiée par Liu et al. impliquerait la réalisation de tests complémentaires pour le calcul des constantes d'équilibre. La cinétique proposée par Lee et al. est plus complète.

Basés sur ses considérations, nous avons choisi la réaction d'estérification de l'acide acétique avec l'alcool amylique (pentanol) catalysée par la résine Dowex 50Wx8-100 pour la réalisation de tests de validation expérimentale de la cinétique publiée.

2.3.4 *Tests préliminaires avec chauffage conventionnel*

Suivant la méthodologie de sélection établie, dans cette étape nous réalisons des expériences afin de valider le modèle cinétique pour la réaction cible présélectionnée.

2.3.4.1 Méthodes et moyens expérimentaux

- ***Matières premières***

Le pentanol ($\geq 99\%$), l'ester amylique ($\geq 98.5\%$) et le catalyseur (Dowex 50Wx8-100) ont été fournis par Sygma Aldrich et l'acide acétique (99,9%) a été fourni par Prolabo. Les puretés de l'acide acétique, du pentanol et de l'ester amylique (ester de pentyle) ont été vérifiées par chromatographie gazeuse. Les composés ont été utilisés sans purification postérieure.

Le catalyseur Dowex 50Wx8-100 est une résine acide d'échange ionique sous forme d'hydrogène (contient des groupes acide-sulfoniques). Il est supporté sur polystyrène dans

une matrice microporeuse (gel). Les données caractéristiques du Dowex 50Wx8-100 sont fournies *Tableau 2-3*.

Diamètre de particule	Taux d'humidité	T Max. d'opération (°C)	Capacité d'échange	pH d'opération	ρ (g/ml)	Réticulation
mesh 50-100 (282 - 150 μm)	53 %	150 °C	1.7 meq.ml ⁻¹ 4.8 meq.g ⁻¹	0 – 14	0,35	8 %

Tableau 2-3. Caractéristiques du Dowex 50Wx8-100.⁽¹²⁰⁾

○ **Méthode analytique**

L'analyse des échantillons a été réalisée par chromatographie gazeuse en employant un chromatographe Agilent 689ON. La méthode d'analyse, conçue en collaboration avec Pierre Grenouillet (LGPC), est décrite dans l'Annexe C, dans lequel nous présentons aussi les caractéristiques de la colonne employée, et les courbes d'étalonnage des composés.

○ **Mise en œuvre du catalyseur**

La réaction d'estérification est une réaction réversible. Le contenu en eau du catalyseur, l'un des produits de la réaction, peut affecter à la fois le position d'équilibre et les propriétés catalytiques du catalyseur. Les auteurs de référence (Lee et al, 2000) ne donnent aucune information sur un prétraitement du catalyseur. Le contenu d'eau dans le catalyseur pouvant être variable selon les conditions de stockage (température, humidité), nous avons réalisé un séchage d'un lot de catalyseur afin de comparer les résultats cinétiques des catalyseurs humide et sec. Le séchage du catalyseur a été réalisé dans un four à 60°C sous un débit de N₂ pendant une nuit.

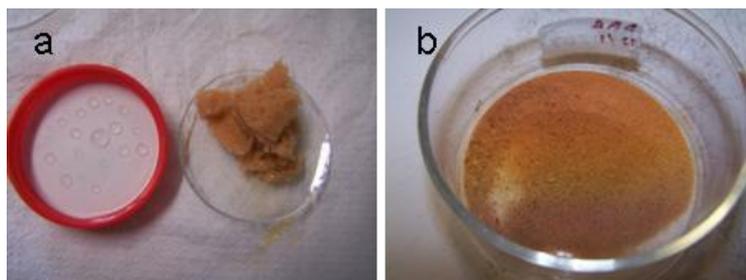


Figure 2-7. Aspect du catalyseur Dowex 50Wx8-100 humide (a) et sec (b)

○ **Montage expérimental**

Le système utilisé pour les expériences (*Figure 2-7*) comporte un réacteur agité en acier de 90 ml, chauffé par un collier chauffant sur la paroi extérieure du réacteur. La température du milieu réactionnel est mesurée par deux thermocouples plongeants.

Une des mesures de température est reliée à un régulateur PID (PARR), pour le contrôle de température par régulation de la puissance électrique fournie par le collier chauffant. Le système d'agitation est composé d'une turbine Rushton à quatre pâles, connectée à un moteur, et de 3 contrepales. La vitesse de rotation est fixée par l'utilisateur sur le boîtier de régulation numérique. Le deuxième thermocouple plongeant, ainsi qu'un capteur de pression dans le système, sont connectés au système d'acquisition en ligne des données. Les deux thermocouples sont placés côte-à-côte. Une soupape de sécurité tarée à 60 bar est placée sur le couvercle du réacteur est connectée au tuyau d'évent.

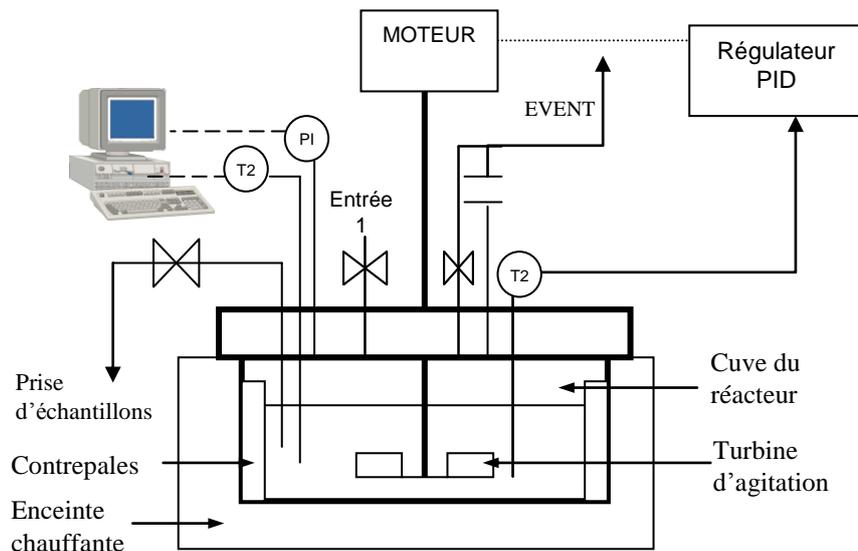


Figure 2-8. Schéma du montage expérimental pour les tests d'estérification avec chauffage électrique.

Le réacteur est opéré en mode fermé sur le liquide et le solide. Un tuyau plongeant dans le milieu avec une vanne de prélèvement a été adapté afin de réaliser l'échantillonnage en cours de la réaction. Le bout du tuyau de prélèvement possède un filtre pour éviter la sortie

de catalyseur. Un tuyau avec une vanne (entrée 1) permet l'introduction d'un réactif ou du catalyseur en cours de chauffage.

Les données d'acquisition sont traitées par le logiciel *NetDAQ Logger*; avec une interface de lecture sur ordinateur avec *Trend Link for Fluke*.

Afin de vérifier la bonne mise en suspension du catalyseur dans le mélange réactionnel, des tests de visualisation ont été réalisés avec le même montage de base mais en employant une réplique de la cuve du réacteur en matière polymérique transparente.

○ **Protocole expérimental**

La procédure expérimentale détaillée est présentée en Annexe H. Les étapes de la procédure sont :

- | | |
|---|---|
| 1) Préparation des mélanges. | 6) Prise d'échantillons. |
| 2) Charge du mélange liquide. | |
| 3) Chauffage du réacteur pour obtenir la température de consigne. | 7) Fin de réaction. |
| 4) Charge du catalyseur. | 8) Nettoyage du réacteur et collecte des déchets. |
| 5) Lacement de la réaction. | |

○ **Conditions d'opération**

Les conditions opératoires utilisées lors des expériences sont résumées dans le *Tableau 2-4*.

T (°C)	N (rpm)	Charge de réactifs			Charge de catalyseur		
		Masse totale (g)	Fractions molaires initiales χ_0	Rapport molaire alcool/acide θ_{B0}	W (g)	Ccat x 10 ² (g/ml)	Fraction massique χ_{CAT}
80 – 97	900	45 – 67	0,09 – 0,9	0,1 – 7	1,2 – 2,5	6 – 13	0,02- 0,05

Tableau 2-4. Conditions opératoires pour les tests d'estérification avec chauffage électrique.

Avec la température d'entrée et les fractions molaires de départ, nous calculons sur HYSYS les propriétés physiques du mélange liquide.

2.3.4.2 Méthode de traitement des données

La méthodologie de traitement de données pour tous les tests en batch (électrique et micro-ondes) est détaillée en Annexe J. Les étapes de calcul comprennent :

- Calcul des conversions expérimentales avec les concentrations de départ et les concentrations estimées par analyse chromatographique.
- Vérification du bilan molaire.
- Calcul des conversions théoriques prévues par le modèle cinétique à l'aide du logiciel Matlab.
- Comparaisons expérience Vs modèle cinétique.

2.3.4.3 Résultats des tests préliminaires avec chauffage électrique

L'homogénéité de la suspension du catalyseur dans le mélange réactionnel a été vérifiée visuellement avec un réacteur transparent. La température du milieu réactionnel reste stable pendant la période d'arrêt du chauffage et de l'agitation pour les prises d'échantillons. Des tests ont été réalisés avec le catalyseur Dowex 50Wx8-100 humide et sec. Le bilan molaire monte à $100 \pm 5\%$ pour tous les échantillons des différents tests.

La *Figure 2-9* montre l'évolution de la conversion pour des expériences à des conditions opératoires diverses de température (80, 90 et 97°C), de rapport molaire initiale (0,1, 5 et 6) et de charge de catalyseur (2, 3 et 5% en masse). Nous observons un bon accord entre les résultats expérimentaux et les simulations avec la loi cinétique de Lee et al (2000).

Les tests de reproductibilité effectués sur deux expériences, ont montré des résultats satisfaisants, comme illustré *Figure 2-10*.

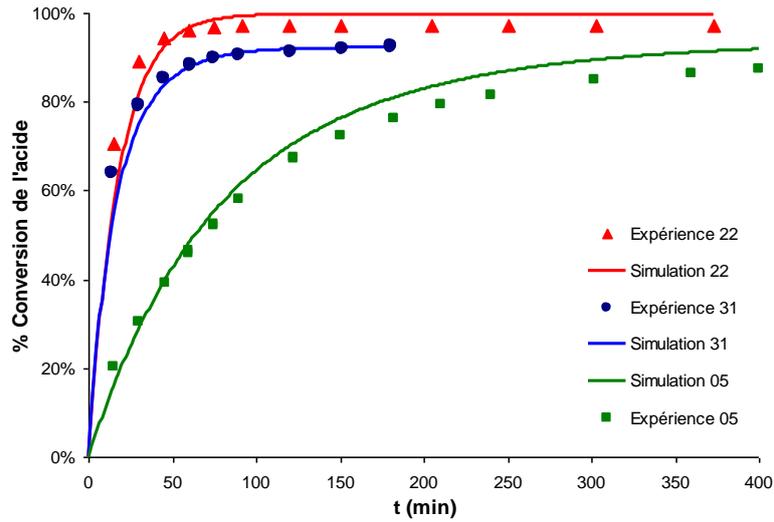


Figure 2-9. Comparaisons des profils de conversions expérimentaux Vs simulation. Conditions opératoires :
 Exp. 31 : $T=97^{\circ}\text{C}$, $\theta_{B0}=5$, $\chi_{CAT}=0,05$, $N=900\text{ rpm}$; Exp. 22 : $T=90^{\circ}\text{C}$, $\theta_{B0}=0,1$, $\chi_{CAT}=0,03$, $N=900\text{ rpm}$;
 Exp. 05 : $T=80^{\circ}\text{C}$, $\theta_{B0}=6$, $\chi_{CAT}=0,02$, $N=900\text{ rpm}$.

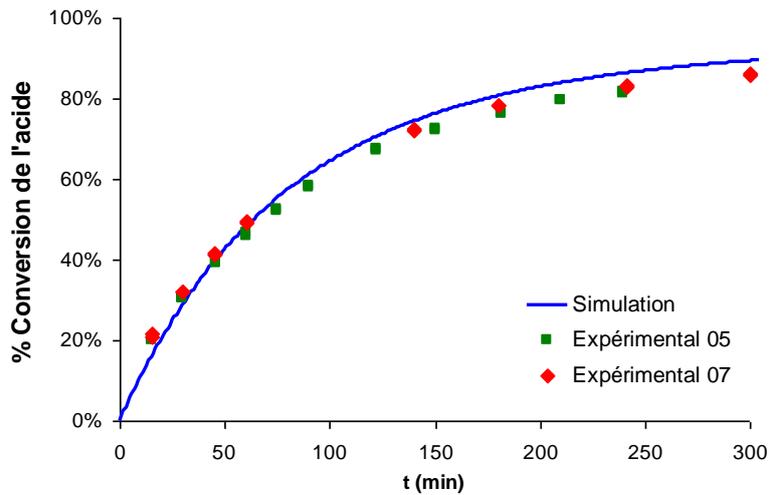


Figure 2-10. Reproductibilité des expériences. $T=80^{\circ}\text{C}$, $\theta_{B0}=6$, $\chi_{CAT}=0,02$, $N=900\text{ rpm}$.

Les expériences réalisées avec le catalyseur sec montrent l'effet inhibiteur de l'eau contenue dans le réseau microporeux du Dowex. Avec le catalyseur sec nous obtenons des vitesses de réaction plus élevées que celles prédites avec la loi cinétique de Lee et al (2000) (Figure 2-11).

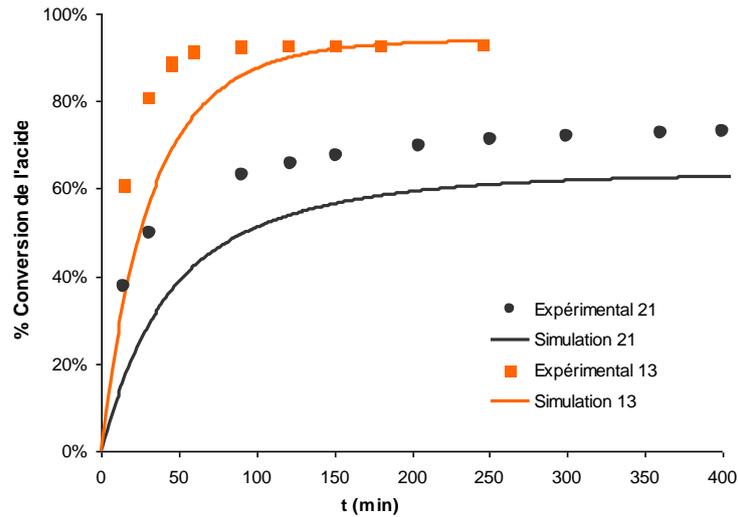


Figure 2-11. Reproductibilité des expériences. Conditions opératoires : Exp. 21 : $T=90^{\circ}\text{C}$, $\theta_{B0}=1$, $\chi_{\text{CAT}}=0,02$, $N=900$ rpm; Exp. 05 : $T=80^{\circ}\text{C}$, $\theta_{B0}=5,4$, $\chi_{\text{CAT}}=0,04$, $N=900$ rpm .

La courbe de parité (Figure 2-12) montre le bon accord entre les expériences et les simulations pour l'ensemble des tests réalisés, couvrant la gamme de conditions opératoires utilisées (Tableau 2-4).

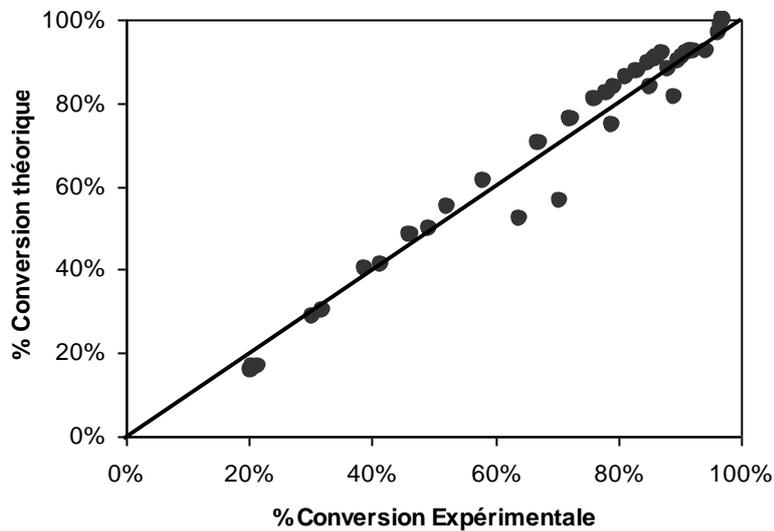


Figure 2-12. Courbe de parité pour la conversion du réactif limitant.

2.3.5 Analyse des résultats

Le bon accord entre les résultats expérimentaux et les simulations montre que la réaction d'estérification du pentanol avec l'acide acétique catalysée par la résine Dowex 50Wx8-100 (Lee et al. 2000) remplit tous les critères pour être choisie comme la réaction cible pour nos études sous micro-ondes.

2.4 Conclusions sur le choix de la réaction cible

La méthodologie logique suivie nous a permis d'aboutir à la sélection de la réaction cible. La réaction choisie est l'estérification de l'acide acétique avec le pentanol, catalysée par le Dowex 50Wx8-100, suivant une loi cinétique du type L-H.

Cette réaction est conduite avec un catalyseur hétérogène et met en œuvre des composés de propriétés diélectriques différentes, ce qui sera important pour étudier l'effet des MO sur le déroulement de la réaction. Le bon accord entre les simulations et les expériences avec chauffage classique a permis de valider le modèle cinétique proposé par Lee et al. (2000). Nous pourrions alors utiliser directement cette loi cinétique pour réaliser des comparaisons entre l'activation de la réaction par micro-ondes et par chauffage conventionnel, sans avoir à effectuer des expériences complémentaires.

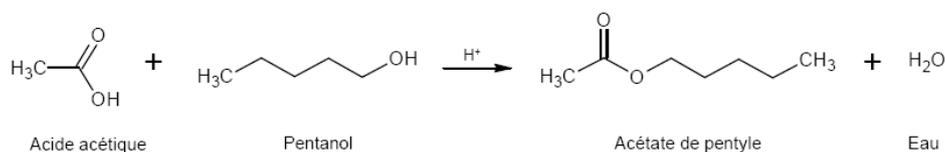


Figure 2-13. Schéma de la réaction d'estérification de l'acide acétique avec le pentanol catalysée par le Dowex 50Wx8-100.

3 Pilote Micro-Ondes et Mise en Œuvre de la Réaction Cible sous Micro-Ondes

Ce chapitre concerne le pilote micro-ondes de laboratoire (de sa conception à sa mise en route et sa caractérisation), ainsi que la mise en œuvre de la réaction cible dans ce pilote.

3.1 Pilote micro-ondes : de sa conception à sa mise en route

3.1.1 Conception et dimensionnement du pilote micro-ondes

La conception et le dimensionnement du pilote micro-ondes a été réalisé en parallèle avec le choix de la réaction cible. Nous rappelons ici que les résultats contradictoires rapportés dans la littérature concernant les effets micro-ondes non thermiques ont été souvent liés à l'utilisation de montages présentant des limitations expérimentales (difficulté d'agitation, mauvais suivi des conditions de réaction, en particulier de la température). De ce fait, nous avons voulu construire un pilote micro-ondes fiable pour l'étude de réactions chimiques. Cette fiabilité concerne :

- Le suivi adéquat et le contrôle de la température du milieu.
- Une agitation qui assure l'homogénéité dans la composition du mélange et l'atténuation des gradients de température.
- Le suivi de la puissance incidente et de la puissance réfléchie dans le système.
- Une irradiation guidée vers le réacteur, avec l'emploi d'un applicateur monomode.

La technologie micro-ondes monomode impose des contraintes qui incluent la taille de la cavité réactionnelle limitée par les dimensions du guide et la nécessité d'avoir une continuité électrique dans l'applicateur.

Nous avons désiré disposer d'un réacteur flexible nous permettant des opérations en mode fermé ou ouvert au liquide, adapté pour la mise en œuvre de systèmes réactionnels avec catalyseur solide.

A partir des besoins, des choix et des contraintes listées, un cahier de charges à été établi en collaboration avec les partenaires du projet. Ce cahier de charges a permis de réaliser le dimensionnement du réacteur micro-ondes monomode du type cuve agitée.

La conception (CAO) du bloc réacteur (réacteur avec brides métalliques et système d'agitation) couplé aux guides d'ondes a été réalisée avec le logiciel SolidWorks, par l'équipe du LGPC (Frédéric BORNETTE et Fabrice CAMPOLI). Les plans du montage (Annexe E) ont été validés par le partenaire Sairem.

3.1.2 Construction, montage et mise en route du pilote micro-ondes

3.1.2.1 Applicateur micro-ondes monomode

L'applicateur micro-ondes est schématisé Figure 3-1 (photographie disponible en Annexe E).

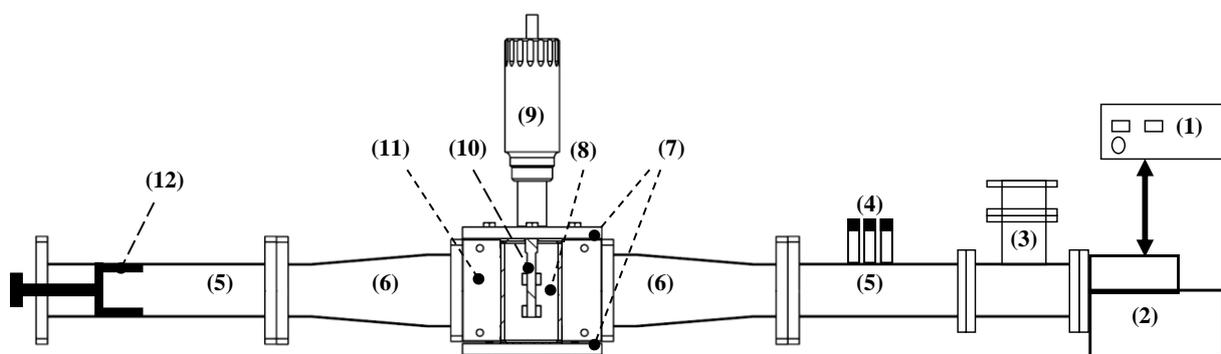


Figure 3-1. Schéma de l'applicateur micro-ondes monomode.

(1) Boîtier d'alimentation électrique (Sairem)	(7) Brides métalliques
(2) Tête micro-ondes avec magnétron (2,45 GHz, 0-1,2 kW) (Sairem)	(8) Réacteur MO en quartz avec contre-pales à 3 pales en pyrex
(3) Isolateur (Sairem)	(9) Ensemble mécanique d'agitation à couplage magnétique
(4) Adaptateur « 3-stubs » (Sairem)	(10) Agitateur en quartz avec 2 turbines à 4 pales
(5) Guide d'ondes WR340 (Sairem)	(11) Bloc métallique d'assemblage
(6) Guide d'ondes WR340 avec hauteur augmentée (Sairem)	(12) Piston de court-circuit ajustable (Sairem)

Le générateur micro-ondes (référence GMP 12 K/SM NUM) est composé d'une alimentation (1) et d'une tête micro-ondes (2). La gestion de la puissance fournie peut être réalisée manuellement sur l'unité d'alimentation (1). L'alimentation est basée sur une technologie innovante qui réduit les pertes électriques, ayant une efficacité supérieure à 95 %. Un écran LCD sur le boîtier d'alimentation affiche les puissances incidente et réfléchie.

La tête MO (2) intègre un magnétron refroidi par air monté sur guide d'onde avec isolateur (3). La puissance maximale du magnétron est de 1,2 kW et la fréquence de 2450 ± 25 MHz. Dans l'isolateur (3) la puissance réfléchie est mesurée par un porte-cristal et absorbée par une charge d'eau de refroidissement (débit > 3 l/min) afin de protéger le magnétron.

Un adaptateur « 3-stubs » (4) et un piston de court-circuit (12) permettent de modifier l'impédance de l'adaptateur pour que les ondes réfléchies soient en phase avec l'onde incidente, augmentant ainsi l'efficacité du chauffage. Ce système d'adaptation est manuel. Le guide d'onde WR340 (5) de hauteur $a = 4,38$ cm est suivi par un guide avec augmentation progressive de la hauteur du guide (6) jusqu'à 6 cm. Les guides sont construits en laiton. Les brides (7) et le corps d'assemblage (11) sont construits en aluminium.

Le réacteur (8) est construit en quartz (dimensions sur *Figure 3-2a*) et sa pression maximale de travail est de 8 bar (indiquée par le fabricant).

L'agitation du mélange réactionnel est assurée par un ensemble mécanique d'agitation (9) couplé à un agitateur (dimensions sur *Figure 3-2c*) en pyrex à 2 turbines à pales droites sans disque (10). L'ensemble mécanique d'agitation est équipé d'un système d'entraînement magnétique et d'un moteur sur lequel la vitesse d'agitation est fixée et affichée sur écran LCD. Pour éviter les vortex dans le réacteur, nous introduisons des contre-pales de type cage à 3 chicanes, avec des taquets en PTFE pour ajuster les contre-pales dans le réacteur (*Figure 3-2b*). Les contre-pales sont fabriquées en quartz ou en borosilicate.

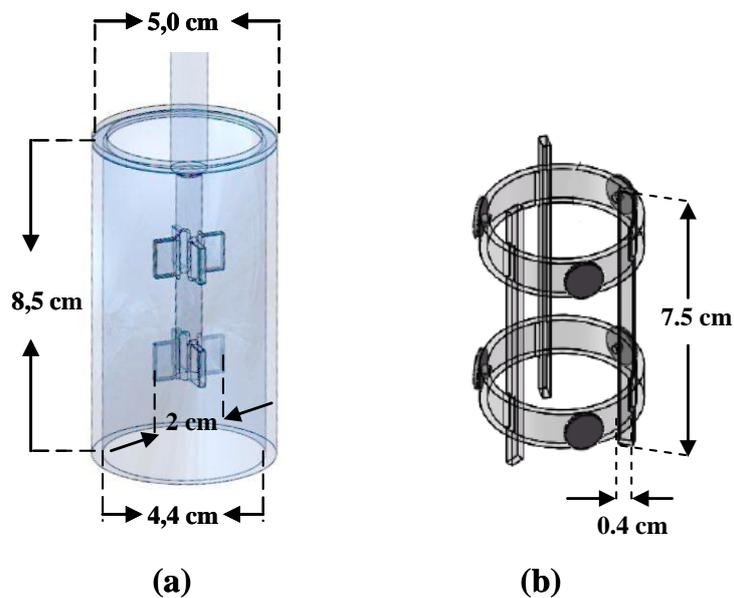


Figure 3-2. Réacteur en quartz avec agitateur à deux turbines (a) et contre-pales (b).

Après immersion des contre-pales et de l'agitateur, le volume total opérationnel du réacteur est de 112 ml. Des filtres métalliques de 60 μm de porosité assurent le maintien du catalyseur solide à l'intérieur du réacteur. Entre le réacteur de quartz et les brides métalliques, des joints en EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) blanc sont placés afin d'amortir la dilatation thermique du quartz.

Toutes les pièces métalliques (guides d'ondes (5,6), corps d'assemblage (11) et brides métalliques (7)) sont en contact pour assurer la continuité électrique dans l'applicateur. Les différents orifices sont de tailles suffisamment petites pour éviter les fuites des micro-ondes.

Un détecteur portable de champ micro-ondes permet de vérifier l'absence des fuites le long de l'applicateur.

La technologie micro-ondes a été fournie par Sairem. Le corps d'assemblage de l'agitateur, les brides et le bloc d'assemblage ont été fabriqués par Fabrice CAMPOLI au LGPC. Les pièces transparentes aux micro-ondes qui constituent la cavité réactionnelle (réacteur, turbine et contre-pales) ont été construites sur mesure par des fabricants extérieurs. Les dimensions des pièces composant l'applicateur micro-ondes sont détaillées en Annexe E.

3.1.2.2 Description du pilote micro-ondes

Le pilote micro-ondes pour l'opération en continu (*Figure 3-3*) est constitué de :

- un réservoir contenant les réactifs (1), un réservoir pour la collecte des produits (2),
- une pompe doseuse (2) à piston rotatif pour la circulation du liquide,
- l'applicateur micro-ondes (3) déjà décrit (*Figure 3-1*),
- un échangeur de chaleur (4) en aval du réacteur qui refroidit le courant de sortie,
- l'instrumentation pour la mesure des conditions opératoires,
- l'acquisition des données en ligne (5) et l'équipement d'analyse chimique (6).

La pompe doseuse à piston rotatif comporte un distributeur et une tête en inox. La gamme de débits fournie par la pompe est de 0,025 à 2300 ml/min, pouvant opérer jusqu'à 7 bar (arrêt automatique de la pompe à $P \geq 7$ bar). L'échangeur est du type carcasse et serpentín, construit en inox par Fabrice CAMPOLI (dimensions en Annexe E). Le mélange réactionnel circule à l'intérieur du tube bobiné et l'eau de refroidissement circule côté carcasse. L'échangeur emploie l'eau de refroidissement sortant de l'isolateur micro-ondes.

La température du mélange réactionnel est mesurée en temps réel avec une sonde de température à fibre optique Neoptix (6) plongeant dans le liquide. La gamme d'opération de la sonde est de -80 à 250 °C, avec une résolution de + 0,1 °C. L'incertitude entre 0 et 200°C est inférieure à 0,5 °C (donnée du fabricant). La sonde optique est reliée à un coffret de mesure Neoptix de 0,1 °C de résolution, avec affichage des valeurs mesurées et port RS232.

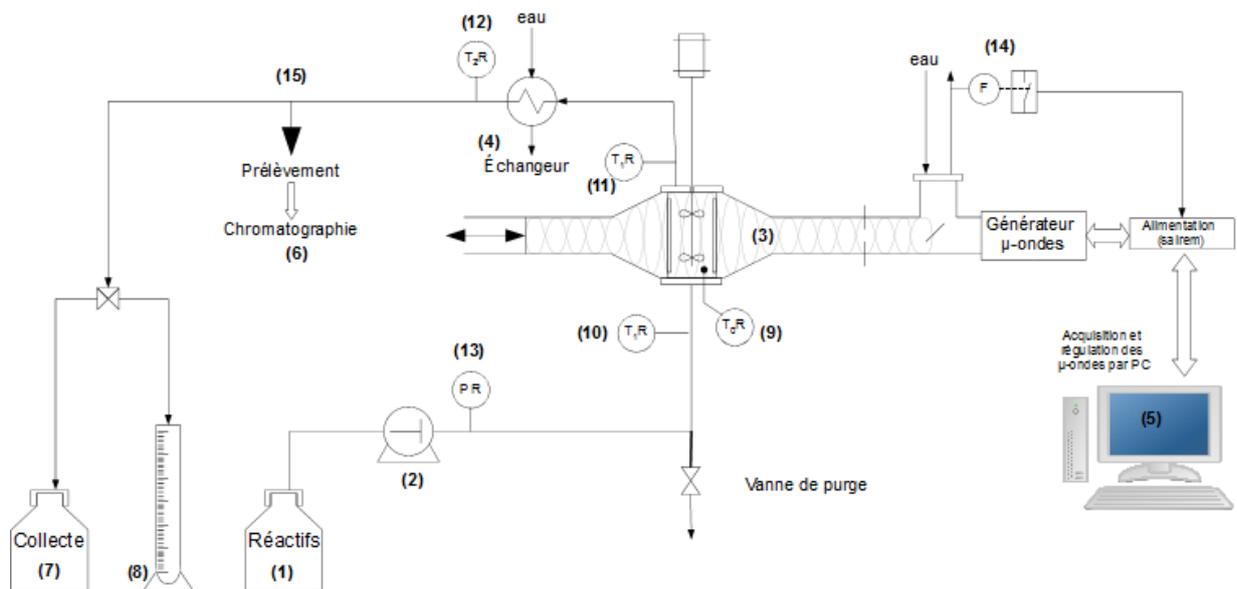


Figure 3-3. Schéma du pilote micro-ondes opéré en continu.

Pour l'opération en continu des thermocouples type K mesurent les températures en entrée (10) et en sortie du réacteur (11), puis en sortie de l'échangeur de chaleur (12). La pression relative dans le circuit de circulation est mesurée en amont du réacteur avec un capteur de pression (13) ($P_{\max} = 10 \text{ bar}$). Le débit de liquide est fixé sur la pompe et vérifié en cours d'opération par le suivi du volume collecté dans une éprouvette de 250 ml (8) dans un temps donné. Un détecteur de débit (14) est installé pour vérifier la circulation de l'eau de refroidissement de l'isolateur micro-ondes.

Les capteurs de température et de pression sont reliés à des modules d'entrée analogique Adam en communication avec un ordinateur (5). Ceci permet le suivi en temps réel des variables et l'enregistrement des données à l'aide d'un programme d'acquisition sur le logiciel LabView mis au point en collaboration avec Frédéric BORNETTE.

Les valeurs des puissances incidente et réfléchi lues sur le générateur sont enregistrées en ligne sur le même programme d'acquisition, via une communication directe en RS 485 entre l'unité d'alimentation et l'ordinateur. Un contrôle PID de la température de réaction (mesurée par la fibre optique) par régulation de la puissance incidente a été implémenté dans le programme d'acquisition. Ceci nous permet de travailler à température fixe et

puissance variable. Nous pouvons aussi travailler à puissance fixe et la gestion des puissances peut être réalisée manuellement sur l'unité d'alimentation.

Les prélèvements d'échantillons (15) du mélange réactionnel sont réalisés par aspiration avec une seringue via des septums, soit en sortie du réacteur, soit en sortie de l'échangeur. L'équipement pour l'analyse des échantillons par GC (6) est séparé du montage expérimental.

Pour l'opération en mode fermé au liquide, le pilote micro-ondes (Figure 3-4) comporte l'applicateur micro-ondes (1) schématisé Figure 3-1, l'instrumentation pour la mesure des conditions opératoires (2,3), l'acquisition des données en ligne (7) et l'analyse chimique (6) (séparé du montage).

L'échantillonnage pour l'opération batch est réalisé à travers une vanne dans la partie inférieure du réacteur (4). La pression est suivie avec un manomètre (3) placé en haut du réacteur. Une sortie évent est implémentée pour le montage en batch.

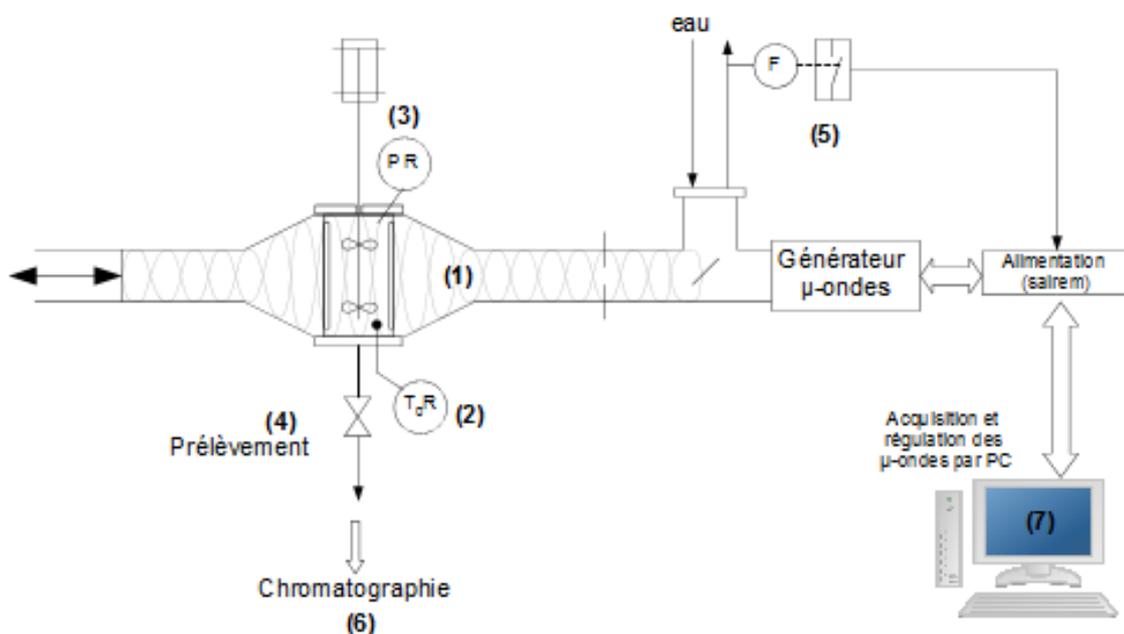


Figure 3-4. Schéma du pilote micro-ondes opéré en batch.

Le pilote a été monté dans le hall maquettes de CPE. Un système d'aspiration mobile est localisé en-dessus du pilote micro-ondes. L'assemblage de l'applicateur micro-ondes a été réalisé en collaboration avec Sairem.

3.1.2.3 Mise en opération du pilote micro-ondes

Les différents capteurs de température, ainsi que la pompe doseuse, ont été étalonnés avant la mise en route du pilote micro-ondes. La mise en opération du pilote micro-ondes a été effectuée en collaboration avec Sairem.

Des tests de chauffage d'eau à des débits variés nous ont permis d'obtenir la droite d'étalonnage de la puissance incidente effective en fonction de la puissance incidente lue sur le rack d'alimentation. Aussi, avec des tests à réflexion totale des micro-ondes (court-circuit tout de suite après l'isolateur) nous avons réalisé la droite d'étalonnage de la puissance réfléchie lue par rapport à la puissance incidente lue. Les courbes d'étalonnage du générateur et des capteurs de température sont présentées en Annexe F. Les conditions opératoires accessibles avec le pilote micro-ondes sont résumées *Tableau 3-1*.

Variable	Conditions opératoires réalisables
Température (fibre optique)	-80 à 250 °C
Température (thermocouples K)	-250 à 1372 °C
Pression	0 à 7 bar (imposée par la pompe)
Puissance micro-ondes	0 à 1,2 kW
Débit de liquide	0,025 à 2300 ml/min
Vitesse d'agitation	0-2000 rpm
Volume réactionnel	112 ml

Tableau 3-1. Conditions opératoire réalisables avec le pilote micro-ondes.

3.2 Caractérisation du pilote micro-ondes

Des expériences ont été réalisées dans le but d'étudier l'hydrodynamique du réacteur, le fonctionnement du générateur micro-ondes, les profils de température dans le réacteur et le bilan énergétique du pilote.

3.2.1 Etudes de l'hydrodynamique du le réacteur

Les similitudes entre la viscosité et la densité de l'eau et celles du mélange réactionnel nous ont permis d'utiliser l'eau distillée comme fluide modèle pour les études d'hydrodynamique dans le réacteur.

3.2.1.1 Régime hydrodynamique et mécanisme de mélange

Le régime hydrodynamique d'une cuve agitée peut être caractérisé par le nombre de Reynolds ⁽⁹⁷⁾ :

$$\text{Re} = \frac{Nd_A^2}{\nu} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

Où : N = vitesse d'agitation (s^{-1})
d_A = diamètre de l'agitateur (m)
ν = viscosité cinématique du fluide ($m^2.s^{-1}$)

La vitesse d'agitation employée pour tous les tests sur le pilote micro-ondes a été N= 900 rpm ($15 s^{-1}$) et le diamètre de l'agitateur est $d_A = 2$ cm (*Figure 3-2a*). La viscosité cinématique de l'eau varie de $1,005 \times 10^{-6} m^2.s^{-1}$ à 20°C, jusqu'à $3,03 \times 10^{-6} m^2.s^{-1}$ à 97°C. Avec ces données nous calculons : $\text{Re} = 6 \times 10^3$ (20°C) et $\text{Re} = 2 \times 10^4$ (97°C)

D'après les critères de régime présentés par Schweich ⁽⁹⁷⁾, notre réacteur avec mobile radial est classé dans la catégorie de $\text{Re} > [10^3 - 10^4]$. Nous avons donc que la force dominante du mélange est l'inertie, le régime hydrodynamique est turbulent et le mécanisme de mélange

dans le réacteur est convectif au niveau macroscopique, diffusionnel au niveau microscopique et tourbillonnaire (macro et micro).

3.2.1.2 Nombre de puissance et puissance dissipée par l'agitateur

La puissance transférée au liquide par le mobile d'agitation est corrélée sous la forme du nombre de puissance, N_p ⁽⁹⁷⁾ :

$$N_p = \frac{P_{agitation}}{\rho N^3 d_A^5} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

Où : ρ = masse volumique du fluide (kg.m⁻³)
 $P_{agitation}$ = puissance d'agitation (W)

Pour une turbine avec contre-pales, dans la gamme de nombres de Reynolds que nous avons obtenus, nous lisons sur *Figure 3-5* : $N_p = 3$ (Re = 6x10³) et $N_p = 4$ (Re = 2x10⁴).

A partir des nombres de puissance nous calculons les puissances dissipées par l'agitateur : $P_{agitation} = 0,03$ à $0,04$ W, dans la gamme de températures étudiées. Nous avons une puissance moyenne dissipée par unité de masse $\bar{\varepsilon} = P_{agitation}/(\rho V) = 0,29 - 0,38$ W/kg.

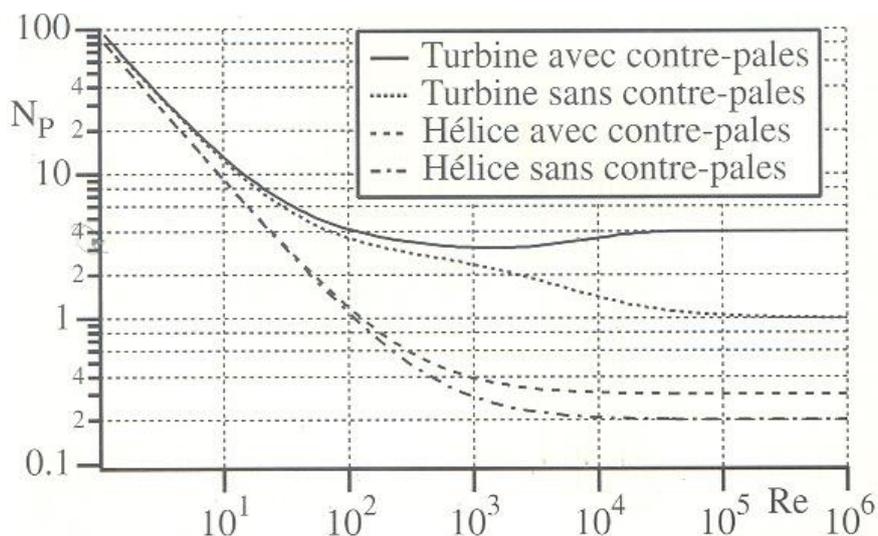


Figure 3-5. Caractéristiques de puissance typiques d'un mobile axial et d'un mobile radial ⁽⁹⁷⁾.

3.2.1.3 Temps de macromélange

Avec l'injection d'un colorant dans le réacteur fermé contenant de l'eau agitée à 900 rpm nous avons estimé visuellement un temps d'homogénéisation (ou de macromélange) dans le réacteur de l'ordre de la seconde.

Le temps de macromélange t_m en régime turbulent peut être calculé à partir de ⁽⁹⁷⁾ :

$$t_m = 5.91 \left(\frac{d_T^2}{\varepsilon} \right)^{1/3} \left(\frac{d_T}{d_A} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. 3-3})$$

avec : d_T = diamètre interne de la cuve (m)

Nous calculons alors un temps de macromélange : $t_m = 1,31 - 1,44$ s (à $T = 20^\circ\text{C}$ et 97°C , respectivement), ce qui est en accord avec nos observations visuelles.

Les caractéristiques hydrodynamiques calculées jusqu'à présent sont résumées ci-dessous :

T (°C)	ρ (kg/m ³)	ν (m ² .s ⁻¹)	Re	N _p	P _{agitation} (W)	$\bar{\varepsilon}$ (W/kg)	t _m (s)
20	998.29	1.0x10 ⁻⁶	6x10 ³	3	0,03	0,29	1,31
97	960.2	3.0x10 ⁻⁷	2x10 ⁴	4	0,04	0,38	1,44

Tableau 3-2. Propriétés physiques de l'eau et caractéristiques hydrodynamiques du réacteur à 20 et 97°C.

3.2.1.4 Distribution des temps de séjour (DTS)

Les études de distribution des temps de séjour (DTS) ont été réalisées en effectuant des expériences de traçage dans le réacteur en écoulement ouvert stationnaire, en utilisant une solution de NaCl en tant que traceur, suivant la technique d'injection d'une impulsion ^(32, 97) :

- 1) Mise en circulation de l'eau dans le réacteur, sous agitation. Nous supposons que la vitesse de l'eau est uniforme dans les sections d'entrée et de sortie.

2) Injection du traceur dans le courant d'alimentation d'eau, en un temps t_0 aussi court que possible.

3) Enregistrement de l'évolution de la conductivité dans le courant de sortie.

La conductivité du mélange est linéairement proportionnelle à la concentration de NaCl. Le dispositif expérimental employé est schématisé *Figure 3-6* et comporte un réservoir d'eau distillée, la pompe doseuse, le réacteur avec agitation, une sonde conductimétrique Tacussel en sortie du réacteur avec son boîtier de communication et un ordinateur pour l'acquisition des données. La solution injectée avait typiquement une concentration de NaCl de 60 g/L et un volume de 0,2 ml.

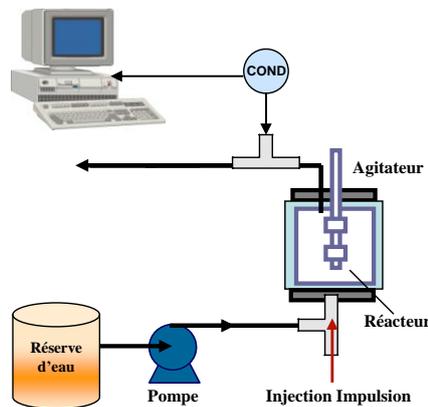


Figure 3-6. Schéma du dispositif d'étude de la DTS dans le réacteur.

Un bilan matière sur le traceur dans un réacteur parfaitement agité, sans terme de production chimique mais en régime transitoire, nous donne l'évolution de la concentration du traceur dans le temps pour un réacteur agité idéal :

$$C = C_0 e^{-t/\tau} \quad (\text{Eq. 3-4})$$

Où C = concentration du traceur en sortie
 C_0 = concentration du traceur dans le réacteur à $t = t_0$
 τ = temps de séjour dans le réacteur ($\tau = \text{Volume}/\text{débit}$)

L'évolution dans le temps de la concentration expérimentale de NaCl est comparée à l'évolution théorique pour un réacteur idéal, en tenant compte du temps mort dans les tuyaux d'entrée et de sortie. Les courbes typiquement obtenues sont illustrées *Figure 3-7*.

D'une manière quantitative, la fonction distribution de temps de séjour, $E(t)$, décrit le temps que les différents éléments du fluide ont dépensé dans le réacteur ⁽³²⁾.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{Eq. 3-5})$$

La DTS peut être caractérisée principalement par ses deux premiers moments. Le moment d'ordre 1, ou moment simple, correspond au temps de séjour moyen t_s ^(32, 97) :

$$t_s = \int_0^{\infty} tE(t) dt \quad (\text{Eq. 3-6})$$

Dans le cas idéal, le temps moyen de séjour est égale au temps de passage dans le réacteur, τ , défini comme le rapport entre le volume du réacteur et le débit de liquide, V/q .

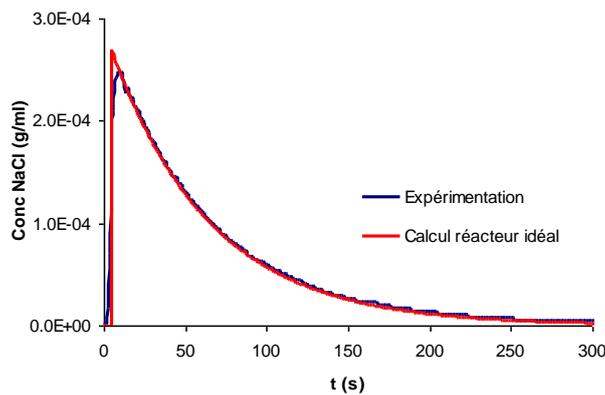


Figure 3-7. Concentration du traceur Vs temps : réacteur MO Vs cuve agitée idéale à 900 rpm et 100 ml/min.

Au moyen de la courbe de restitution du traceur, C Vs t , nous calculons numériquement le temps moyen de séjour t_s dans le réacteur. Les intégrales peuvent être calculées par la méthode des trapèzes. Ainsi, le numérateur de la fonction $E(t)$ est calculé avec :

$$\int_0^{\infty} C(t) dt = (t_i - t_{i-1}) \left(\frac{C_i + C_{i-1}}{2} \right) \quad (\text{Eq. 3-7})$$

Le moment d'ordre 2, ou moment centré, est la variance (ou carré de l'écart type) ^(32, 97), définie par :

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_s)^2 E(t) dt \quad (\text{Eq. 3-8})$$

La valeur de la variance, σ^2 , indique d'une certaine façon la dispersion de la distribution. Plus importante la valeur est, plus importante sera la dispersion ^(32, 97).

A partir des valeurs illustrées *Figure 3-7*, nous calculons le temps de séjour moyen et la variance pour un débit de 110 ml/min et une vitesse d'agitation de 900 rpm (vitesse d'agitation utilisée pour les tests chimiques). Nous obtenons :

	t_s (min)	σ^2 (min ²)
Expérience	1,18	0,62
Réacteur idéal	1,04	0,70

Tableau 3-3. Moments de la fonction DTS à 900 rpm et 110 ml/min.

Les courbes de restitution du traceur (*Figure 3-7*) ainsi que les valeurs expérimentales de t_s et de σ^2 nous montrent que le réacteur micro-ondes que nous avons construit présente un comportement hydrodynamique proche de celui d'une cuve agitée idéale.

3.2.2 Profils de température dans le réacteur et reproductibilité du chauffage

Nous avons réalisé des tests de reproductibilité du chauffage, ainsi que des observations sur les variations axiales et radiales de la température du milieu. Pour toutes les études nous avons fait circuler de l'eau à 55 ml/min, agitée à 900 rpm. Les expériences ont été réalisées dans la même journée à une température ambiante moyenne de $24,5 \pm 1^\circ\text{C}$. Après chaque test, l'eau contenue dans le réacteur a été évacuée et le système laissé au repos pendant 1

heure. Les différentes positions de la fibre optique sont schématisées *Figure 3-8*. Typiquement, la fibre optique est placée en position 1 pour tous les tests de chimie.

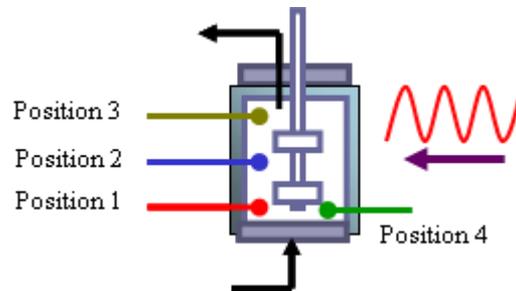


Figure 3-8. Positionnement du capteur de température à fibre optique.

Les résultats du test de reproductibilité du chauffage (*Figure 3-9*) sont satisfaisants : les profils de température du milieu chauffé sont en bon accord pour une gamme de puissances de 50 à 400 W. La fibre optique a été placée en position 1.

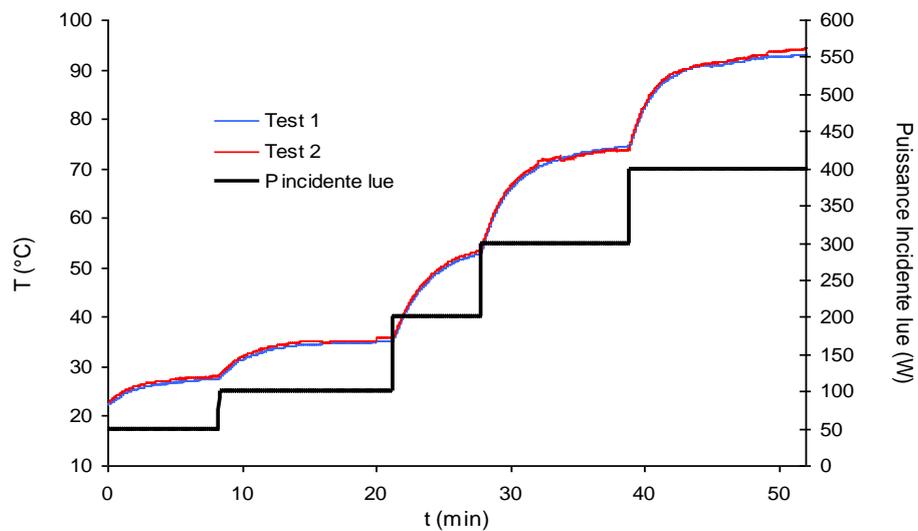


Figure 3-9. Reproductibilité du chauffage micro-ondes de l'eau (80ml/min, 900 rpm, 50-400 W).

Les résultats des observations des profils axiaux et radiaux, incluant les positions de la fibre optique pour chaque test, sont montrés sur la *Figure 3-10* et la *Figure 3-11*, respectivement. Compte tenu de la bonne reproductibilité du chauffage, nous observons (*Figure 3-10*) que la température est homogène le long de l'axe à la profondeur mesurée dans le réacteur.

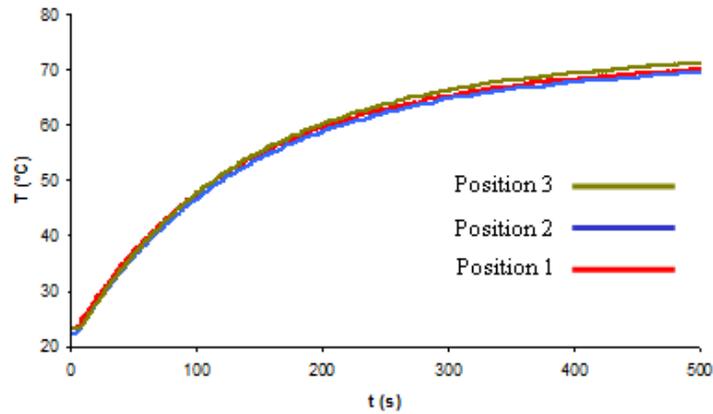


Figure 3-10. Profils axiaux de température dans le réacteur (55 ml/min, 900 rpm et 300 W).

Aussi, à même hauteur de positionnement de la fibre optique, nous trouvons un profil de température près de la surface d'incidence (position 4) qui est similaire à celui trouvé du côté opposé (position 1) (Figure 3-11). Nous constatons alors l'absence de points chauds dans ces zones.

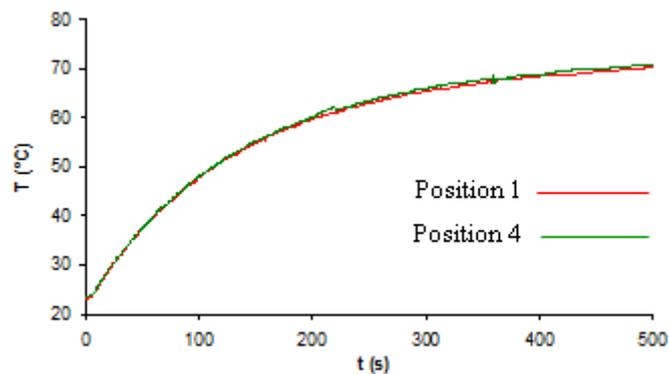


Figure 3-11. Profils radiaux de température dans le réacteur (55 ml/min, 900 rpm et 300 W).

3.2.3 Bilan d'énergie sur le pilote micro-ondes

Un bilan d'énergie sur le pilote micro-ondes nous a permis de calculer les efficacités énergétiques du pilote ainsi que le bouclage du bilan. Les puissances principales mises en jeu dans le système sont schématisées Figure 3-12.

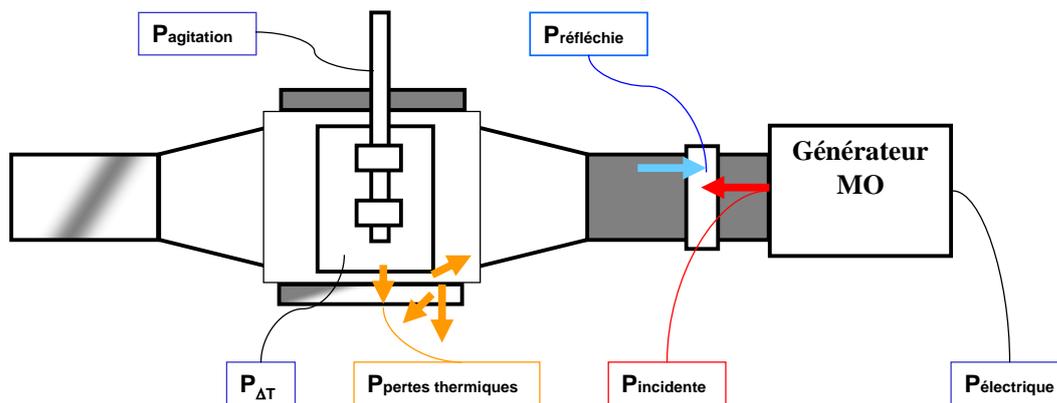


Figure 3-12. Puissances principales mises en jeu dans le système.

La puissance électrique fournie au générateur, $P_{\text{électrique}}$, n'a pas été mesurée et nous ne l'incluons pas dans les bilans énergétiques. Pour le chauffage d'un milieu, sans réaction chimique, le bilan d'énergie dans le pilote est :

$$P_{I,lue} + P_{agitation} = P_{\Delta T} + P_{R,lue} + P_{PertesThermiques} + P_{PertesLigne} \quad (\text{Eq. 3-9})$$

avec :

- $P_{I,lue}$: puissance micro-ondes incidente lue
- $P_{agitation}$: puissance transmise par l'agitateur
- $P_{\Delta T}$: puissance nécessaire pour la montée en température du liquide
- $P_{R,lue}$: puissance micro-ondes réfléchie lue
- $P_{PertesThermiques}$: pertes thermiques du réacteur
- $P_{PertesLigne}$: pertes dans la ligne de transmission

Les puissances incidente $P_{I,lue}$ et réfléchie $P_{R,lue}$ lues sur le générateur sont corrigées selon les courbes d'étalonnage des puissances du générateur. Alors, sur (Eq. 3-9) nous les remplaçons par les puissances corrigées que nous appellerons dorénavant puissance incidente P_I et puissance réfléchie P_R , respectivement. Ces étalonnages incluent les pertes de puissance dans la ligne de transmission, alors le terme $P_{PertesLigne}$ disparaît de (Eq. 3-9).

La puissance dissipée par l'agitateur, $P_{agitation}$, est négligeable d'après les valeurs calculées section 3.2.1.2. $P_{\Delta T}$ est la puissance nécessaire pour monter la température du liquide d'un $\Delta T = T_{\text{entrée}} - T_{\text{milieu}}$. Les pertes thermiques du réacteur, $P_{PertesThermiques}$, correspondent à la

puissance transférée du liquide vers le bloc d'assemblage du réacteur (liquide en contact avec les brides métalliques), puis du bloc d'assemblage vers l'environnement. La puissance totale absorbée par le système, P_{ABS} , est utilisée pour la montée en température du liquide et pour compenser les pertes thermiques :

$$P_{ABS} = P_{\Delta T} + P_{PertesThermiques} \quad (\text{Eq. 3-10})$$

Le bilan énergétique dans le pilote devient :

$$\begin{aligned} P_I &= P_{\Delta T} + P_R + P_{PertesThermiques} \\ P_I &= P_{ABS} + P_R \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3-11})$$

Nous définissons l'efficacité du chauffage micro-ondes, $\eta_{\text{ChauffageMO}}$, comme le rapport entre la puissance absorbée par le système et la puissance incidente effective :

$$\eta_{\text{ChauffageMO}} = \frac{P_{ABS}}{P_I} = \frac{P_I - P_R}{P_I} \quad (\text{Eq. 3-12})$$

Pour vérifier que le bilan énergétique est bouclé, nous définissons le terme **Bouclage bilan** :

$$\begin{aligned} \text{BouclageBilan} &= \frac{P_{\Delta T} + P_{PertesThermiques} + P_{MO,refléchie}}{P_{MO,incidente}} \\ \text{BouclageBilan} &= \frac{P_{ABS} + P_{MO,refléchie}}{P_{MO,incidente}} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3-13})$$

Le « tuning » de l'applicateur correspond à l'ajustement de la fréquence de résonance de l'applicateur afin qu'elle soit couplée avec la fréquence du générateur. Quand le système de «tuning» dans l'applicateur est automatisé, la position du piston de court-circuit et la pénétration de chacun des 3 stubs (*Figure 3-1*) sont réglées de façon telle que la puissance réfléchie soit nulle. Ce réglage dépend du couplage des micro-ondes avec l'échantillon, c'est-à-dire, des valeurs des propriétés diélectriques et de la géométrie de la cavité. Avec un réglage manuel comme le nôtre l'adaptation optimale est parfois impossible.

Dans ce contexte, nous avons réalisé des tests de chauffage en batch et en continu pour observer le comportement énergétique du pilote sans adaptation de l'impédance. Nous

nous plaçons ainsi dans un cas défavorable pour la performance de l'applicateur. Les tests ont été réalisés dans la même journée, à une température ambiante $T_a = 21,5 \pm 0,5$ °C, une vitesse d'agitation $N = 900$ rpm et avec les conditions de ventilation de la pièce inchangées.

3.2.3.1 Bilan énergétique pour le chauffage micro-ondes d'eau en réacteur fermé

En batch, la puissance $P_{\Delta T}$ est calculée par :

$$P_{\Delta T} = \frac{mC_p\Delta T}{t} \quad (\text{Eq. 3-14})$$

Où : m : masse de produit chauffé ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
 Cp : capacité calorifique du mélange réactionnelle ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$)
 ΔT : montée en température (entrée-interne) du mélange (°C)
 t : temps de chauffage (s)

En état stationnaire la puissance absorbée est utilisée pour compenser les pertes thermiques :

$$P_{ABS} = P_{PertesThermiques} \quad (\text{Eq. 3-15})$$

Le bilan d'énergie pour un chauffage en réacteur fermé en état stationnaire est donc :

$$P_I = P_R + P_{PertesThermiques} \quad (\text{Eq. 3-16})$$

Sous les conditions ambiantes mentionnées, nous avons réalisé des tests de chauffage d'eau en mode batch pour une gamme de températures de consigne de 40 à 97°C et donc à puissance variable. Nous avons utilisé le contrôle automatisé de la température par régulation de la puissance incidente.

Les courbes des puissances et de température pour le chauffage en batch (Figure 3-13) nous montrent la stabilité des puissances fournies par le générateur et la rapidité pour atteindre la température de consigne fixée. En général, nous obtenons une température stable dans un temps de 2 minutes. Sur la Figure 3-13, l'échelle des puissances est réduite à 0 – 500 W mais lors des montées en température la puissance fournie par le générateur atteignait la puissance maximale d'opération de 1,2 kW.

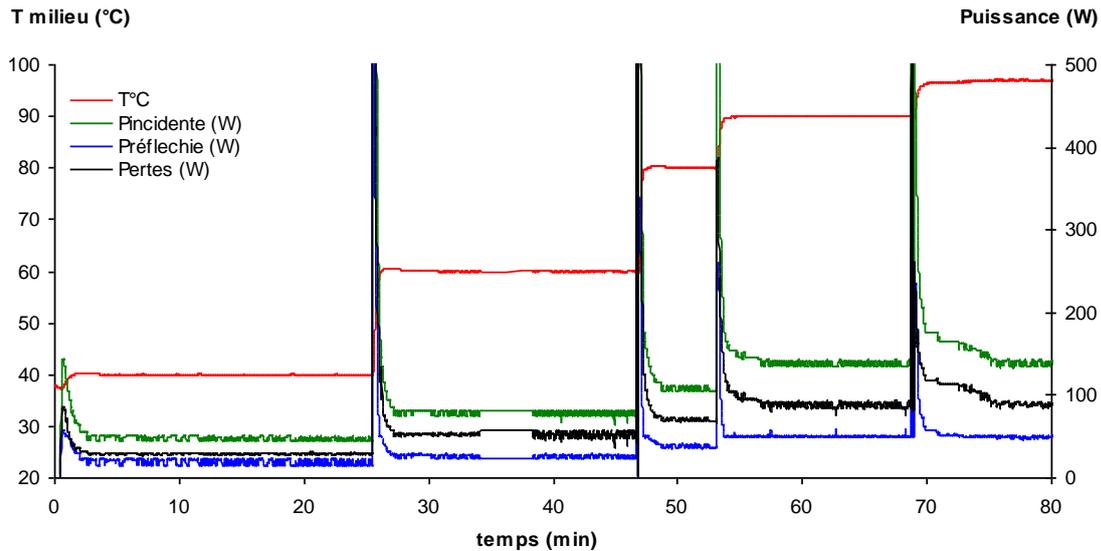


Figure 3-13. Chauffage d'eau en mode fermé à puissance régulée ($T_a = 21,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 900 \text{ rpm}$).

En état stationnaire, nous pouvons obtenir une approximation pour les pertes thermiques dans le système selon la température de l'eau contenue dans le réacteur, avec les conditions ambiantes données. Pour les tests réalisés, nous calculons les pertes thermiques (Eq. 3-16) et nous obtenons la courbe des pertes thermiques (Figure 3-14).

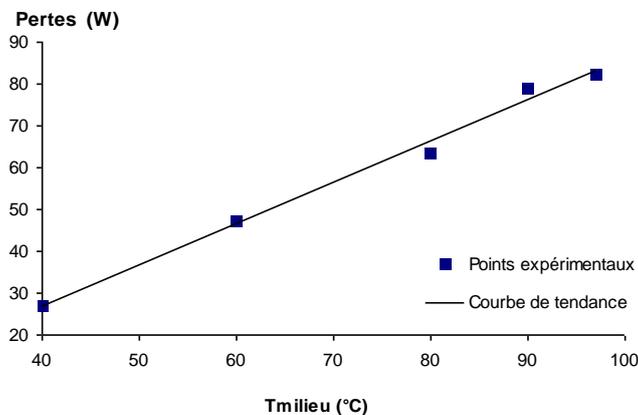


Figure 3-14. Pertes thermiques en fonction de la température de l'eau.

La courbe de tendance sur la Figure 3-14 nous donne une corrélation pour les pertes thermiques (W) en fonction de la température du milieu ($^\circ\text{C}$) de 40 à 97 $^\circ\text{C}$, et pour les conditions ambiantes spécifiées :

$$P_{\text{PertesThermiques}} = 0,98 \times T_{\text{milieu}} - 12,5 \quad (\text{Eq. 3-17})$$

Le *Tableau 4* résume les résultats obtenus pour les tests de chauffage d'eau en batch, incluant le pourcentage d'efficacité de chauffage MO et le pourcentage de bouclage du bilan. Le degré de bouclage du système est très bon mais les efficacités de chauffage obtenues ne sont pas très élevées. Nous rappelons que le système d'adaptation manuelle de l'impédance du système («tuning») n'a pas été utilisé et que de ce fait les efficacités calculées ne correspondent pas à celles que nous pourrions obtenir avec un fonctionnement optimal de l'applicateur micro-ondes.

T milieu (°C)	P _I (W)	P _R (W)	P _{PertesThermiques} (W)	% η ChauffageMO	% Bouclage bilan
40	44.7	17.0	26.8	60%	98%
60	72.5	25.9	47.4	65%	101%
80	93.9	32.2	63.5	68%	102%
90	120.8	44.7	78.7	65%	102%
97	126.1	43.8	82.3	65%	100%

Tableau 4. Résultats des tests de chauffage d'eau en mode fermé. (T_a = 21,5 ± 0,5 °C, N= 900 rpm).

3.2.3.2 Bilan énergétique pour le chauffage micro-ondes d'eau en continu

Pour l'opération en continu, la puissance nécessaire pour la montée en température du liquide $P_{\Delta T}$, est donnée par :

$$P_{\Delta T} = (q_m Cp \Delta T) \quad (\text{Eq. 3-18})$$

Où : q_m : débit massique dans le réacteur (g/s)

Le bilan énergétique dans le pilote (Eq. 3-11) s'applique aussi pour une opération en continu avec la définition de $P_{\Delta T}$ précédente. En état stationnaire la puissance absorbée est utilisée pour monter la température du liquide de la température d'entrée à la température de consigne et pour compenser les pertes thermiques.

Des tests de chauffage d'eau en réacteur ouvert ont été réalisés à 80°C selon sous les conditions ambiantes du chauffage batch auparavant mentionnées. En régime permanent de chauffage nous pouvons utiliser la corrélation empirique pour calculer les pertes thermiques en fonction de la température (obtenue avec le chauffage en batch). Les courbes de température du milieu et des puissances incidentes et réfléchies lues pour les tests de chauffage d'eau à plusieurs débits sont illustrées *Figure 3-15*.

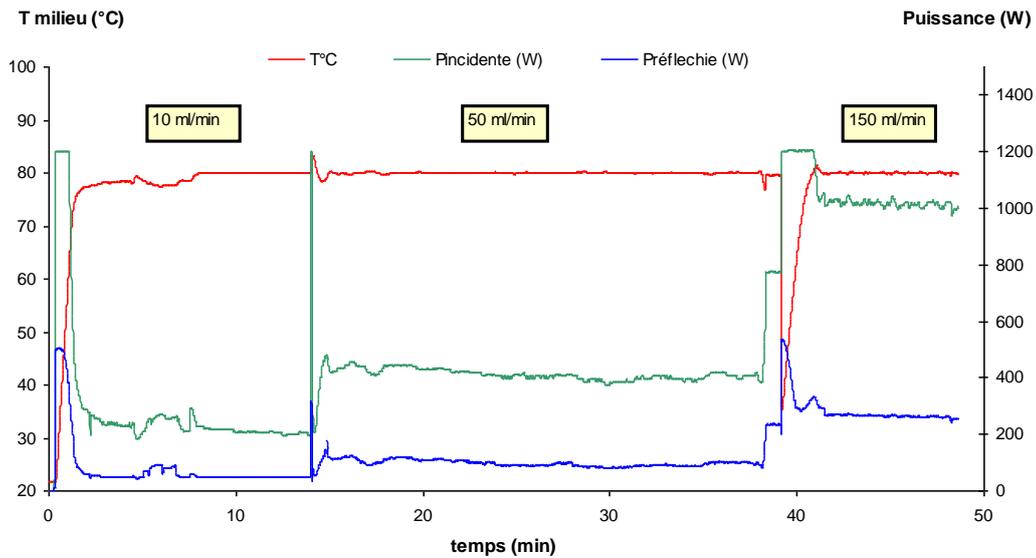


Figure 3-15. Chauffage d'eau en continu sans « tuning » de l'applicateur ($T_a = 21,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 900 \text{ rpm}$).

Les calculs des pertes thermiques, du % de bouclage du bilan et du % d'efficacité du chauffage sans réglage de l'impédance sont résumés Tableau 3-5. Le bilan est bouclé de façon satisfaisante pour les tests à 50 et à 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous observons que les efficacités de chauffage sont plus importantes en continu (jusqu'à 85%) pour des niveaux de puissances incidentes plus élevés. Ceci indique simplement que le réglage du piston de court-circuit était plus favorable pour les puissances supérieures.

q (ml/min)	T entrée (°C)	T milieu (°C)	P _i (W)	P _R (W)	P _{Pertes} (W)	P _{ΔT} (W)	% $\eta_{\text{ChauffageMO}}$	% Bouclage Bilan
10	20.85	80	149.7	10.1	66.2	41.2	72%	79%
50	20.2	80	321.6	43.3	66.2	208.5	85%	99%
150	24	80	860.3	198.1	66.2	585.8	76%	99%

Tableau 3-5. Résultats des tests de chauffage d'eau en mode batch. ($T_a = 21,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 900 \text{ rpm}$).

Deux tests de chauffage d'eau en continu ont été réalisés avec « tuning » manuel de l'applicateur, c'est-à-dire en réglant le piston de court-circuit et l'adaptateur 3-stubs de façon à ce que la puissance réfléchie soit diminuée, à $T_{\text{milieu}} = 80^\circ\text{C}$ et $N = 900 \text{ rpm}$. Pour le premier test, à $250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, la puissance incidente était supérieure à 1,0 kW. Le « tuning » manuel du système a été difficile et la puissance réfléchie minimale obtenue a été de 80 W.

Pendant ce test l'un des trois stubs a chauffé considérablement et sa surface a été légèrement abimée.

Nous avons descendu le niveau de puissance en faisant circuler un débit d'eau de 100 ml/min. Le «tuning» manuel du système a été facilement accompli en déplaçant le piston de court-circuit. Le niveau de puissance incidente lue était inférieur à 600 W et nous avons pu descendre à des puissances réfléchies nulles. Les courbes obtenues sont présentées *Figure 3-16*.

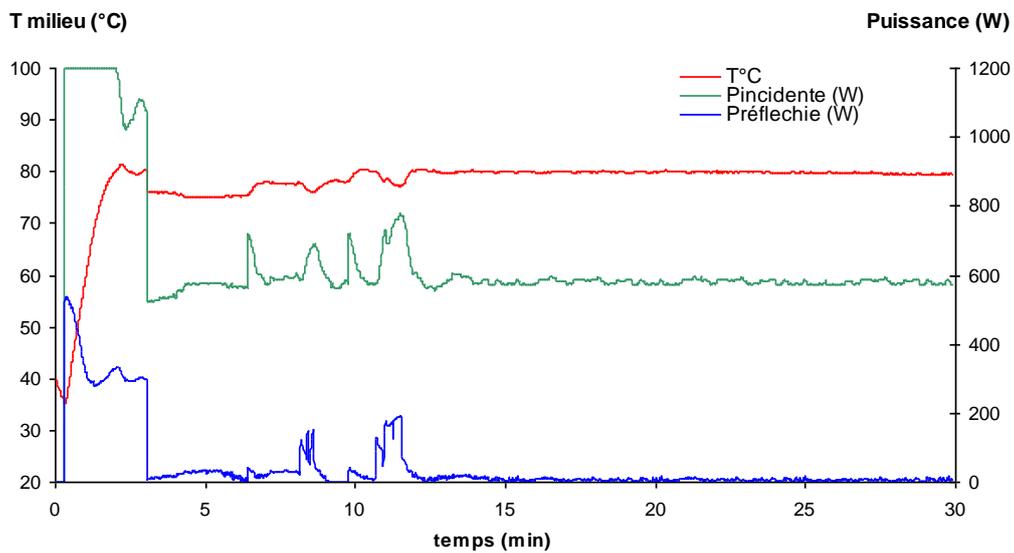


Figure 3-16. Chauffage d'eau en continu avec «tuning» de l'applicateur ($T_a = 21,5 \pm 0,5$ °C, $N = 900$ rpm).

Les résultats du test de chauffage en continu avec «tuning» optimal de l'applicateur sont résumés *Tableau 6*. Nous observons que sous des bonnes conditions de réglage du système l'efficacité du chauffage micro-ondes est d'environ 100%. Le couplage du chauffage micro-ondes/eau est élevé même si l'eau est un absorbant moyen. Pour tous les tests réalisés le bilan a été bien bouclé.

q (ml/min)	T entrée (°C)	T milieu (°C)	P _i (W)	P _R (W)	P _{Pertes} (W)	P _{BT} (W)	% ☐ChauffageMO	% Bouclage Bilan
100	20.1	80	485.1	0.0	66.2	417.7	99.8%	99.8%

Tableau 6. Résultats des tests de chauffage d'eau en continu avec «tuning» de l'applicateur.

3.3 Mise en œuvre de la réaction cible sous micro-ondes

Une fois le pilote micro-ondes validé, la réaction cible d'estérification a été mise en œuvre dans le pilote micro-ondes. Après l'établissement des protocoles expérimentaux, nous avons réalisé des tests chimiques en mode ouvert et fermé. Les résultats des expériences ont été comparés avec des simulations employant le modèle cinétique proposé par Lee et al (2000) et vérifié au LGPC sous chauffage classique (Chapitre 2).

Nous avons aussi réalisé des tests avec le catalyseur mais de granulométrie plus fine (Dowex 50Wx8-200) afin de vérifier l'absence de limitations au transfert de chaleur et de matière du catalyseur original (Dowex 50Wx8-100) sous micro-ondes. Finalement, nous avons conduit des campagnes en batch sous micro-ondes et sous chauffage classique de la réaction d'estérification en milieu peu polaire en utilisant l'heptane comme solvant.

3.3.1 Méthodes et moyens expérimentaux

3.3.1.1 Matières premières

Les fournisseurs et les caractéristiques de l'acide acétique, du pentanol, de l'ester amylique et du catalyseur Dowex x8-100 ont été décrits section 2.3.4.1. L'heptane (99,9%) a été fourni par Prolabo et sa pureté a été vérifiée par chromatographie gazeuse. Sygma-Aldrich a fourni le catalyseur Dowex 50Wx8-100 dont le diamètre de particule est de 75 à 150 μm (mesh 100-200). Ses propriétés physico-chimiques et catalytiques sont les mêmes que pour le Dowex x8-100 (*Tableau 2-3*).

3.3.1.2 Méthode analytique

La méthode analytique utilisée pour les tests de validation de la réaction cible a été améliorée en utilisant l'heptane comme étalon interne avec une fraction molaire de 0.02 dans le mélange réactionnel. Une autre méthode analytique par chromatographie gazeuse a été mise en place pour le mélange peu polaire. Les méthodes analytiques et les courbes d'étalonnages sont présentées en Annexe C.

3.3.1.3 Préparation du catalyseur

Pour les tests en milieu peu polaire le catalyseur a été séché afin qu'il soit dispersé dans l'heptane, selon la méthode décrite en section 2.3.4.1. Pour tous les autres tests le catalyseur a été employé sans prétraitement.

3.3.1.4 Protocole expérimental

Les protocoles expérimentaux détaillés pour les tests en continu et en batch sous micro-ondes sont présentés en Annexe G. Ici, nous donnerons les étapes principales des procédures expérimentales.

○ *Protocole expérimental pour l'opération en continu :*

- | | |
|---|--|
| 1) Préparation du mélange réactionnelle selon les concentrations souhaitées. | 6) Circulation de l'eau de refroidissement. |
| 2) Remplissage partiel du réacteur par pompage du liquide. | 7) Démarrage des micro-ondes |
| 3) Charge du catalyseur (injection). | 8) Échantillonnage en cours de réaction. |
| 4) Démarrage de l'agitation. | 9) Vérification du débit en cours de réaction |
| 5) Mise en circulation des réactifs au débit souhaité et vérification du débit. | 10) Arrêt des MO une fois le test fini. |
| | 11) Vidange du réacteur et nettoyage du système. |

○ *Etapes du protocole expérimental pour l'opération en batch :*

- | | |
|--|---|
| 1) Préparation du mélange réactionnelle selon les concentrations souhaitées. | 5) Mise en circulation de l'eau de refroidissement. |
| 2) Charge du catalyseur (injection). | 6) Démarrage des micro-ondes. |
| 3) Charge du mélange réactionnel, 112 ml. | 7) Échantillonnage au temps initial (température stable en deux minutes). |
| 4) Démarrage de l'agitation. | |

8) Échantillonnage en cours de réaction.

10) Vidange du réacteur et nettoyage du système.

9) Arrêt des MO une fois le test fini.

3.3.1.5 Traitement des données

Les méthodes pour le traitement de données sont détaillées en Annexe J. Elles incluent les calculs des concentrations à partir des résultats des analyses chromatographiques, le calcul des conversions expérimentales et théoriques et les vérifications des bilans de matière.

3.3.2 *Analyse du couplage micro-ondes/milieu réactionnel et bilan d'énergie*

L'acide acétique et l'eau sont considérés comme des absorbants moyens selon leurs facteurs de pertes ϵ'' à température ambiante (1,08 et 9,89 respectivement). Nous ne disposons pas des ϵ'' du pentanol ni de l'acétate de pentyle, mais selon les tendances pour des produits similaires, le pentanol serait un absorbant moyen et l'acétate de pentyle un absorbant faible (*Tableau 1-2*). La résine Dowex est utilisée humide et les espèces absorbées peuvent avoir des polarités différentes Ceci fait du grain de catalyseur un endroit dans lequel les deux mécanismes de chauffage MO, polarisation et ionique, peuvent avoir lieu.

En conséquence, pour une opération en mode fermé les valeurs des propriétés diélectriques du mélange réactionnel varient en cours de réaction. En continu en régime stationnaire (T, composition), à une température donnée, elles vont dépendre de la conversion. Ces variations pourraient avoir une influence sur l'efficacité du chauffage par micro-ondes. Pour nos études de chimie sous MO l'acide acétique est généralement le réactif en excès.

Pour l'acide acétique à 25°C irradié à 2,45 GHz nous avons les propriétés diélectriques suivantes (*Tableau 1-2*) : constante diélectrique $\epsilon' = 6.2$, $\tan \delta = 0.174$, facteur de pertes, $\epsilon'' = 1.079$. A cette température, nous calculons avec l'équation (Eq.1-17) une profondeur de pénétration ***Dp*** de 4,49 cm, ce qui équivaut au diamètre interne de notre réacteur (4,4 cm).

Si l'acide acétique suit la même tendance que l'eau, alors sa Dp augmente avec la température et sera supérieur à 4,4 cm.

P_i (W)	T milieu (°C)	P_R (W)	% $\eta_{MO} = 100(P_i - P_R)/P_i$
150	41	20	87%
200	50	10	95%
250	58.5	0	100%
300	66.1	0	100%

Tableau 3-7. Efficacités de chauffage d'un mélange de composés à P_i variable. $q = 126$ ml/min, $T_{entrée} = 21.3$ °C.

Un mélange de composés de la réaction sans catalyseur a été chauffé à 126 ml/min à puissance variable jusqu'à stabilité des températures. Nous avons calculé des efficacités de chauffage MO très élevées, ce qui prouve le bon couplage des micro-ondes avec le mélange réactionnel en effectuant un «tuning» satisfaisant. Les résultats sont illustrés sur la Figure 3-17 et résumés Tableau 3-7.

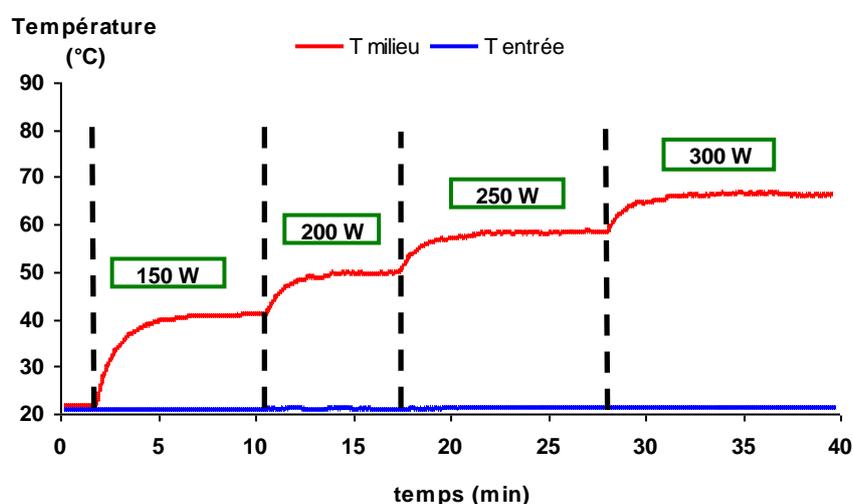


Figure 3-17. Chauffage micro-ondes en continu d'un mélange de produits à puissances fixes. $q = 126$ ml/min.

3.3.3 Estérification sous micro-ondes en réacteur ouvert

Un cahier de charges a été élaboré afin de balayer une gamme de conversions en réactif limitant de 8 à 95%. Les gammes des conditions opératoires de l'ensemble des tests

d'estérification sous MO en continu sont résumées *Tableau 3-8*. Les conditions opératoires particulières de chacun des tests en continu sont présentées en Annexe I.

$T_{\text{réaction}}$ (°C)	q (ml/min)	P_i (kW)	N (rpm)	Conc. aliment $\chi_{\text{mol},0}$	Rapport molaire aliment, θ_{B0}	W_{cat} (g)	τ (min)
75,4 - 97	1 - 40	0 - 1,2	900	0,11 et 0,88	0,11 - 8,6	0,08 - 8,8	112 - 2,8

Tableau 3-8. Conditions opératoires des tests d'estérification sous MO en continu.

Nos premiers tests d'estérification ont été réalisés à puissance fixe. Pour ces tests le temps pour avoir une température stable (équilibre chauffage - pertes thermiques) pouvait être très long. Les résultats d'un test d'estérification en continu à puissance fixe sont illustrés *Figure 3-18*. Nous observons que les conversions expérimentales obtenues sont en accord avec les conversions calculées avec le modèle cinétique.

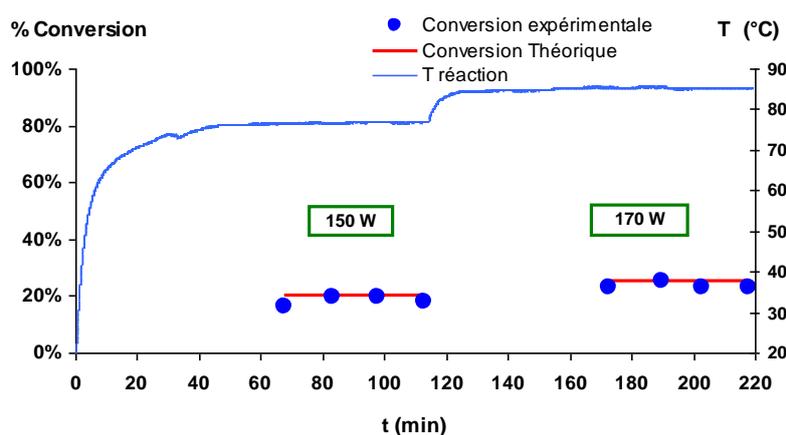


Figure 3-18. Comparaison des conversions expérimentale-modèle pour un test d'estérification sous micro-ondes à puissance fixe. $T = 77$ et $87,5^\circ\text{C}$, $\theta_0 = 0.1$, $\tau = 4$ min, $q = 30$ ml/min, $W_{\text{cat}} = 8.9$ g, $P_i = 150-170$ W, $N = 900$ rpm

La plupart des tests ont été réalisés à température fixe, contrôlée par régulation de la puissance incidente. Les résultats de l'une de ces expériences sont présentés *Figure 3-19*. L'ensemble des résultats des tests chimiques en continu sont résumés sur la courbe de parité des vitesses de réaction présentée

Figure 3-20. Pour l'ensemble des tests en continu les résultats expérimentaux sous micro-ondes sont en accord avec les résultats des simulations. Nous n'avons pas détecté d'autres

produits avec les analyses chromatographiques réalisés. Le bilan de matière a été bouclé de façon satisfaisante pour tous les tests ($100 \pm 5\%$).

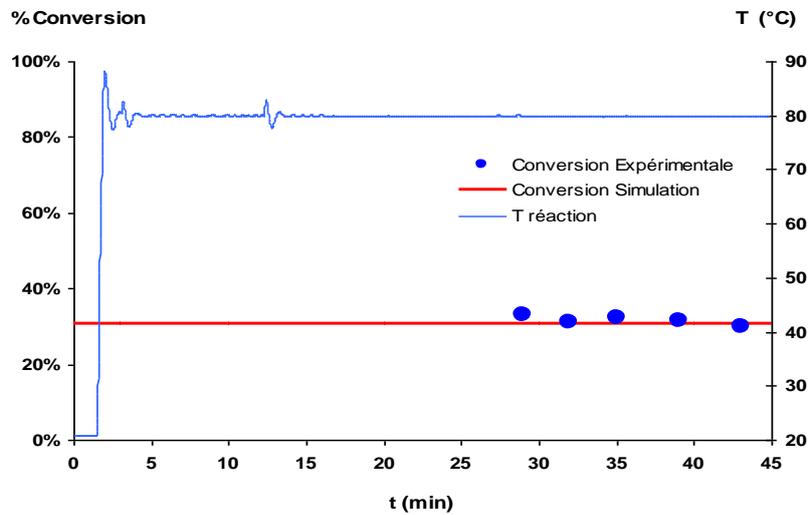


Figure 3-19. Comparaison des conversions expérimentale-modèle pour un test d'estérification sous micro-ondes à T contrôlée.

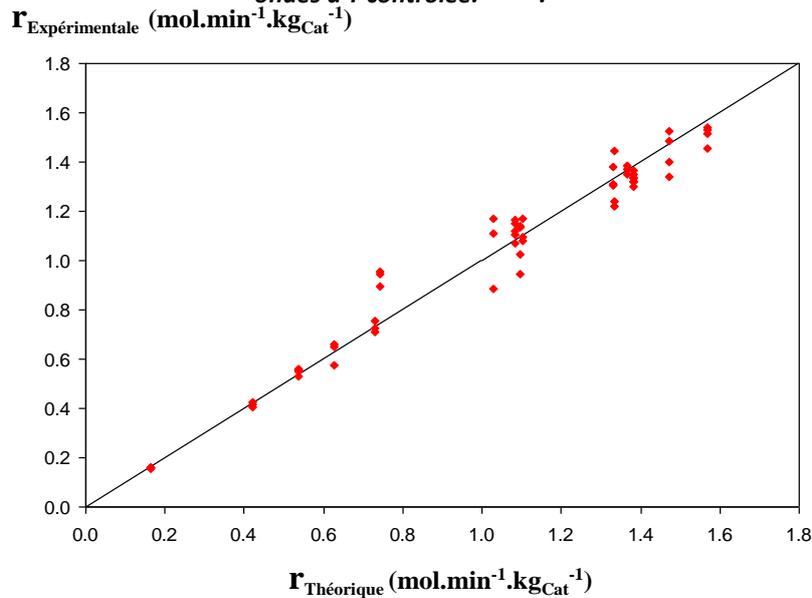


Figure 3-20. Courbe de parité des vitesses pour l'ensemble des tests d'estérification sous MO en continu.

Les vitesses de réaction observées sous chauffage micro-ondes pour une opération en mode ouvert sont parfaitement décrites par le modèle cinétique classique avec activation thermique de type Arrhenius. Cependant, les vitesses élevées du chauffage micro-ondes permettent d'obtenir des températures stables dans des temps très courts (2 min en

général), ce qui est difficilement accessible avec un chauffage classique (conductif/convectif).

3.3.4 Estérification sous micro-ondes en réacteur fermé

Les gammes des conditions opératoires employées pour les réactions d'estérification sous micro-ondes sont présentées *Tableau 3-9*. Dans l'Annexe I nous listons les conditions opératoires spécifiques à chacun des tests réalisés en batch.

T Réaction (°C)	P _i (kW)	N (rpm)	Conc. aliment $\chi_{mol,0}$	W cat (g)	$\chi_{mass,CAT}$	Rapport molaire aliment, θ_{B0}
80 - 97	0 – 1,2	900	0,10 et 0,88	3,0 – 8,8	0,11 et 0,88	0,11 – 8,6

Tableau 3-9. Conditions opératoires des tests d'estérification sous MO en batch.

Les résultats typiquement obtenus pour les tests d'estérification sous MO en batch sont présentés *Figure 3-21*. Nous observons l'accord entre le profil de conversions expérimentales du réactif limitant et celui correspondant aux conversions calculées avec le modèle cinétique.

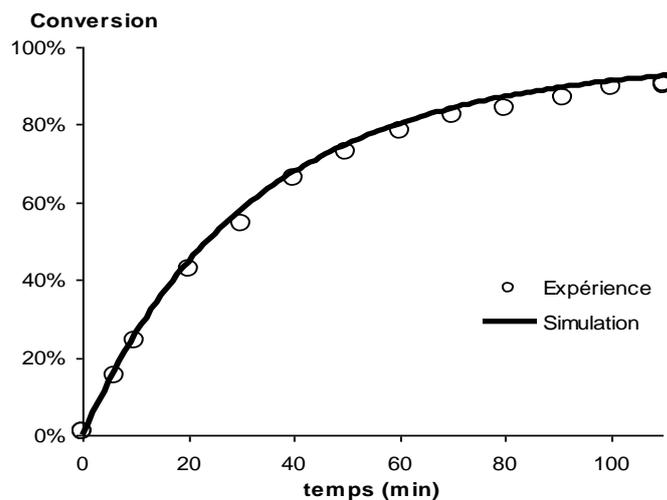


Figure 3-21. Comparaison des conversions expérimentale-modèle pour un test d'estérification sous micro-ondes en batch. $T = 90^{\circ}\text{C}$, $\theta_0 = 8.8$, $W_{cat} = 3 \text{ g}$, $\chi_{Mass,CAT} = 0,04$, $P_i = 0-1,2 \text{ kW}$, $N = 900 \text{ rpm}$.

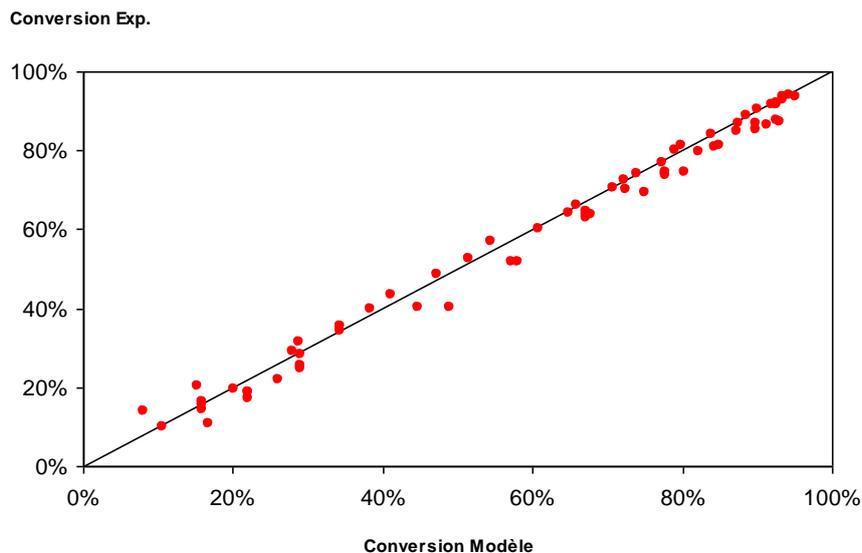


Figure 3-22. Courbe de parité des conversions pour l'ensemble des tests d'estérification sous MO en batch.

Avec les résultats de l'ensemble des expériences micro-ondes en batch et leurs simulations respectives, nous construisons le diagramme de parité des conversions, illustré Figure 3-22. Nous remarquons que les conversions expérimentales sous micro-ondes sont bien prédites par les simulations employant le modèle cinétique de Lee et al (2000). De même que pour les tests en réacteur ouvert, le bilan de matière pour l'ensemble des tests en réacteur fermé a été bien bouclé ($100 \pm 5\%$) et aucun autre produit n'a été observé lors des analyses chromatographiques.

Pour ces tests d'estérification sous micro-ondes en mode fermé l'effet des micro-ondes sur la cinétique de la réaction est purement thermique. L'avantage du chauffage micro-ondes a été, comme pour les tests en continu, la rapidité dans l'obtention et dans la stabilité de la température de consigne, achevé généralement après 2 minutes d'irradiation.

3.3.5 Estérification sous micro-ondes avec le catalyseur Dowex 50Wx8-200

Afin de vérifier l'absence des limitations aux transferts de matière et de chaleur sous micro-ondes pour le catalyseur Dowex 50Wx8-100 (taille de particules = 282 - 150 μm), nous avons réalisé des tests avec le même catalyseur mais de granulométrie plus fine (75 - 150 μm), le Dowex 50Wx8-200.

Les profils des conversions expérimentales obtenues ont été comparés avec les conversions acquises par simulation. Les résultats, illustrés

Figure 3-23, nous indiquent que le catalyseur Dowex 50Wx8-100 ne présente pas des limitations au transfert thermique et de matière en comparaison avec le catalyseur Dowex 50Wx8-200. Nous n'avons pas détecté d'autres produits par l'analyse chromatographique mise en place.

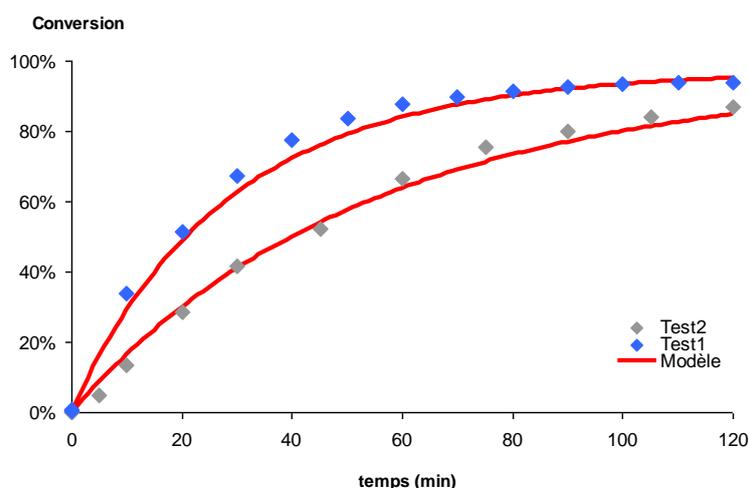


Figure 3-23. Conversions expérimentales Vs modèle pour des tests d'estérification en batch avec le catalyseur Dowex 50Wx8-200. $T_{test1} = 97^{\circ}\text{C}$, $T_{test2} = 80^{\circ}\text{C}$, $\theta = 8.8$, $W_{cat} = 3 \text{ g}$, $\chi_{Mass,CAT} = 0,03$, $P_1 = 0-1,2 \text{ kW}$, $N=900 \text{ rpm}$.

3.3.6 Estérification sous micro-ondes en milieu peu polaire

Nous avons souhaité vérifier la possibilité du chauffage sélectif du catalyseur et observer son effet sur le comportement de la réaction d'estérification. Dans cette éventualité, nous avons mis en œuvre la réaction cible sous micro-ondes en milieu peu polaire, en utilisant l'heptane comme solvant en proportion massique de 80% et nous l'avons comparé à des tests avec chauffage électrique classique.

D'abord, nous avons vérifié le faible couplage des MO avec l'heptane et le chauffage sélectif du catalyseur Dowex séché. Nous avons réalisé des tests de chauffage micro-ondes pendant une durée d'irradiation minimale de 15 minutes, à 200 W et à partir d'une température

proche de l'ambiante ($23 \pm 1^\circ\text{C}$). La Figure 3-24 montre les vitesses de chauffage de l'heptane seul et de l'heptane contenant différentes charges de catalyseur. La première charge de catalyseur a fait augmenter légèrement la vitesse de chauffage. Ensuite, l'effet de doubler la quantité de catalyseur a fait doubler la vitesse de chauffage micro-ondes. Ceci montre que le Dowex est un bon absorbant des micro-ondes et que nous pouvons le chauffer sélectivement.

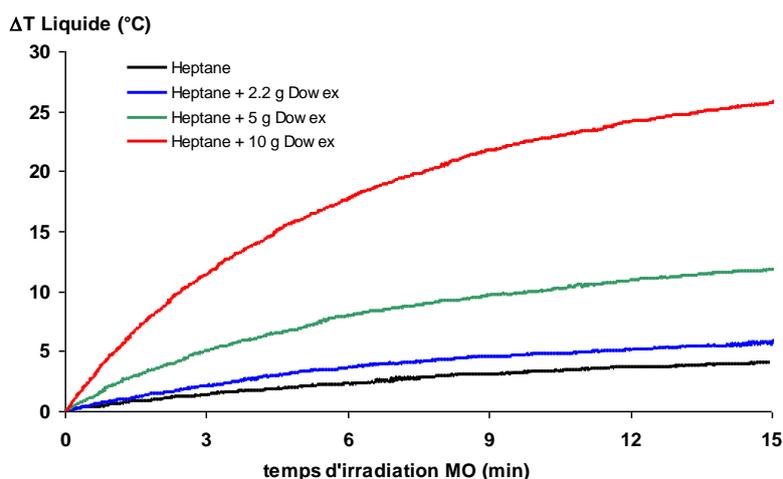


Figure 3-24. Vitesses de chauffage de l'heptane à différentes charges de catalyseur. $P_i = 200 \text{ W}$.

Pour les tests chimiques avec chauffage électrique et l'optimisation des conditions opératoires, nous avons utilisé le réacteur batch avec collier chauffant décrit précédemment (Figure 2-8). Ces tests ont été réalisés en collaboration avec Doriane BIGOT dans le cadre d'un stage d'IUT de génie chimique, encadré par Laurent VANOYE, ingénieur de recherche CNRS au LGPC, et par moi-même.

Ensuite, nous avons effectué des tests dans le pilote micro-ondes en mode fermé sous les mêmes conditions opératoires, certains tests ayant été réalisés de façon parallèle sous micro-ondes et sous chauffage électrique. Les résultats typiquement obtenus sont montrés Figure 3-25. Les vitesses de consommation de l'acide acétique et du pentanol sous micro-ondes sont similaires aux vitesses observées avec chauffage électrique. Nous n'avons détecté aucun autre produit de réaction par analyse chromatographique.

Le chauffage sélectif a été sûrement réalisé non seulement sur le catalyseur mais aussi sur les espèces réactionnelles, qui sont aussi absorbantes des micro-ondes. Le chauffage sélectif du catalyseur a probablement lieu, mais le très bon transfert thermique du solide vers le liquide non-réceptif aux micro-ondes (heptane) résulte en une absence de gradient de température. L'idée d'obtenir un système réactionnel L/S avec localisation de zone chaude réactionnelle au catalyseur solide pourrait donc être difficile à réaliser, sauf à défavoriser le transfert thermique et par conséquent le transfert de matière.

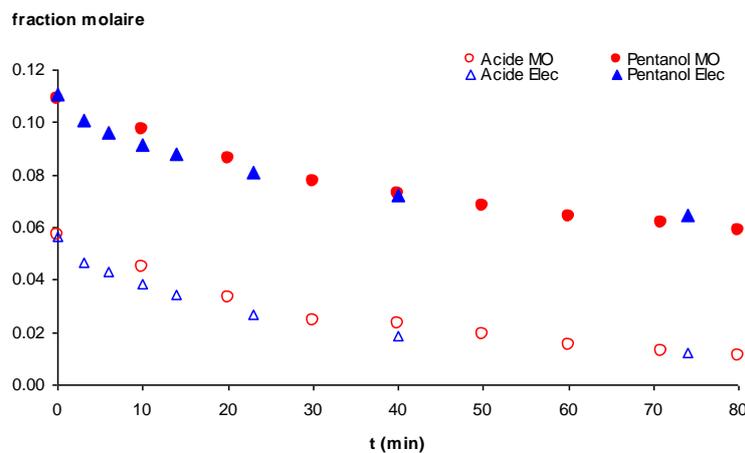


Figure 3-25. Comparaisons micro-ondes/chauffage électrique avec la réaction d'estérification en milieu peu polaire. $T = 80^{\circ}\text{C}$, $\chi_{\text{Mass,CAT}} = 0,04$, $P_I = 0-1,2 \text{ kW}$, $N=900 \text{ rpm}$.

La rapidité pour atteindre la température de consigne sous MO représente cependant un gain de temps par rapport aux tests réalisés en chauffage classique où les temps combinés de montée en température et d'obtention de la stabilité thermique du mélange sont d'environ 40 minutes.

3.3.7 Bilan d'énergie pour les tests chimiques sous micro-ondes

Pour un test chimique, le bilan énergétique dans le pilote, établi par (Eq. 3-11), doit inclure la puissance dégagée par la réaction $P_{\Delta HR}$:

$$P_I = P_{\Delta Hr} + P_{\Delta T} + P_R + P_{PertesThermiques} \quad (\text{Eq. 3-19})$$

Les réactions d'estérification sont connues pour être quasiment athermiques. Pour notre réaction cible une enthalpie standard de formation de -5,65 kJ/mole a été calculée. Alors, pour cette réaction d'estérification, la puissance dégagée par la réaction $P_{\Delta Hr}$ peut être négligée et le bilan énergétique est décrit par les mêmes bilans qu'en milieu non réactif (Eq. 3-11).

Pour les tests d'estérification en mode ouvert et fermé, le «tuning» de l'applicateur a été réalisé en déplaçant le piston de court-circuit. En général, une puissance réfléchie nulle est facilement obtenue. Pour les tests chimiques en milieu polaire la température a dû être réglée manuellement car la stratégie de contrôle et régulation n'avait pas été mise au point. Au vu du faible couplage des micro-ondes avec l'heptane, les efficacités de chauffage ont été faibles.

Le *Tableau 3-10* résume les gammes de puissances et d'efficacités de chauffage obtenues pour les tests d'estérification en mode fermé et ouvert, à température contrôlée par régulation de la puissance. Nous avons obtenu des efficacités élevées pour le chauffage micro-ondes du milieu réactionnel comportant des absorbants de micro-ondes moyens et faibles.

Opération	P_I (W)	P_R (W)	$\% \eta_{MO} = 100(P_I - P_R)/P_I$
Ouverte	100-150	0 - 10	90 – 100
Fermée	70 - 110	0 - 10	91 - 100

Tableau 3-10. Efficacités micro-ondes typiques pour les tests chimiques en batch et en continu.

3.4 Discussion et conclusions sur le pilote et sur les tests chimiques sous micro-ondes

3.4.1 Sur la qualification du pilote micro-ondes

- ✓ En collaboration avec les partenaires du projet il a été possible de concevoir et de construire un pilote micro-ondes flexible du point de vu opérationnel, adapté aux contraintes liées à la technologie MO, pour la mise en œuvre de réactions hétérogènes liquide-solide.
- ✓ Le pilote micro-ondes avec un applicateur monomode et une cavité réactionnelle du type cuve agitée a été validé par des études d'hydrodynamique et de chauffage avant la mise en œuvre de la réaction cible sous micro-ondes.
- ✓ Les études de DTS, nous ont indiqué un comportement hydrodynamique proche du cas idéal, sans courts-circuits et sans volumes morts décelables. Mais le fait qu'un réacteur soit considéré parfaitement agité dépend aussi de la vitesse de réaction. La réaction d'estérification est lente. Nous observons une durée de vie moyenne de la réaction $t_{1/2}$ de quelques dizaines de minutes. Nous avons donc : $t_{1/2} \gg t_m$ et $t_s \gg t_m$. Ceci nous confirme que la cuve est bien macromélangée selon la théorie ^(97, 95, 79), mais aussi que la considération de réacteur parfaitement agité du point de vu chimique et hydrodynamique est plausible. En effet, dans un temps égal au temps de macromélange la réaction n'aura pas beaucoup avancé et donc le macromélangeage n'aura pas d'influence sur la chimie.
- ✓ Les tests de chauffage d'eau en réacteur fermé et en continu nous ont permis de constater l'homogénéité de la température dans les zones du réacteur étudiées, ainsi que la stabilité et la reproductibilité du chauffage micro-ondes. Les bilans d'énergie réalisés sur le pilote avec ou sans réaction chimique, nous ont montré une

haute performance du chauffage micro-ondes, avec des efficacités de chauffage très élevées lorsque nous réalisons un ajustement adéquat de l'impédance du système.

3.4.2 Sur le déroulement de la réaction cible sous micro-ondes

- ✓ La réaction d'estérification de l'acide acétique catalysée par le Dowex 50Wx8-100 s'est déroulée sans problèmes sous chauffage micro-ondes. Le modèle cinétique, ayant été établi avec chauffage électrique, les comparaisons micro-ondes/modèle correspondent à des comparaisons micro-ondes/chauffage classique.
- ✓ Nous n'avons pas observé d'effet micro-ondes autres que thermiques sur les vitesses de réaction ni en mode fermé ni en mode ouvert pour l'ensemble de tests réalisés. Nos observations sont en accord avec les publications rapportant des résultats en milieu réactif dans des conditions opératoires adéquatement suivies et contrôlées.
- ✓ Avec les tests employant le catalyseur de granulométrie plus fine nous avons vérifié que la réaction est gouvernée par le régime chimique.
- ✓ Les bilans de matière ont été bouclés pour l'ensemble des tests et nous n'avons pas détecté d'autres produits avec les analyses chromatographiques. Ceci nous indique l'absence de réactions secondaires dans le système.
- ✓ Les résultats des tests d'estérification sous micro-ondes nous indiquent que si des points chauds existent dans le réacteur ils n'ont pas d'influence perceptible sur le déroulement de la réaction. La réaction étant assez fortement activée ($E_a = 46,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ces points chauds se voient soit rares, soit présenteraient des températures à peine plus élevées que la température moyenne. En d'autre terme, aux puissances utilisées, la formation des points chauds est négligeable.

3.4.3 Sur le chauffage sélectif du catalyseur

- ✓ Pour le chauffage sélectif du catalyseur dans l'heptane, l'énergie micro-ondes absorbée par le Dowex est transférée sous forme de chaleur vers l'heptane. Les températures lues correspondent à la température du liquide. Alors les vitesses de montée en température observées correspondent aux vitesses de transfert de chaleur du catalyseur vers le liquide.
- ✓ Nous n'avons pas observé d'influence du chauffage sélectif du catalyseur sur la cinétique de la réaction en milieu peu polaire. Une publication récente rapporte un effet MO sur l'estérification de l'acide stéarique^(Chemat2007). Chemat et al (2007) ont réalisé des expériences et ont conclu qu'une augmentation de la conversion a lieu uniquement quand le catalyseur (montmorillonite intercalée avec aluminium) était irradié sous micro-ondes, avec le liquide circulant. Malheureusement, ces auteurs ne donnent aucune indication sur le réacteur employé ni sur la technique de mesure de la température du milieu réactionnel. Ils n'indiquent pas non plus la nature de l'ester produit, ni de l'alcool utilisé, ni des détails sur le catalyseur. Ceci rend impossible les comparaisons avec nos observations.

3.4.4 Sur la rapidité du chauffage micro-ondes

Nous avons mentionné qu'après le démarrage des micro-ondes nous obtenions d'une température de réaction stable au bout d'environ 2 min. Cette rapidité du chauffage se traduit par des temps d'opération raccourcis et donc par une augmentation de la productivité pour un travail en réacteur fermé ou une mise en régime plus rapide en réacteur ouvert.

3.4.5 Sur les propriétés diélectriques du milieu réactionnel

Pour les tests chimiques sous micro-ondes la fraction volumique typique d'acide acétique dans l'alimentation du réacteur était d'environ 78%. Nous supposons que les propriétés diélectriques « moyennes » du milieu réactionnel se rapprochent de celle de l'acide

acétique. A $T > 25^{\circ}\text{C}$, et donc aux températures de réaction, le réacteur micro-ondes posséderait un diamètre inférieur à la profondeur de pénétration du milieu ($D_p = 4,5 \text{ cm}$ à 25°C et $2,45 \text{ GHz}$) et l'onde n'est pas complètement absorbée au premier passage. Mais le fait d'avoir une onde réfléchie traversant le réacteur à son retour, ainsi que le fait d'adapter l'impédance de l'applicateur, nous a permis d'obtenir des performances élevées du chauffage MO.

Une régulation automatique de l'ajustement du court-circuit et des « stubs » permettent une conduite optimale du réacteur. L'information à la base de cette régulation se voit dans la valeur réduite de la puissance réfléchie. Ceci est actuellement mis en pratique par notre partenaire Sairem.

4 Méthodologie d'Extrapolation de Réacteurs Micro-ondes

Comme nous l'avons exposé précédemment, les réacteurs micro-ondes (MO) commerciaux de laboratoire représentent aujourd'hui un marché en pleine croissance. L'application des MO présente des avantages qui rendent son utilisation attractive pour l'activation de réactions chimiques. Cependant, peu de réacteurs pour des productions à grande échelle sont connus.

L'extrapolation des réacteurs micro-ondes doit être étudiée au cas par cas en tenant compte de la nature du milieu réactionnel, du type de réacteur, du mode opératoire et de la configuration souhaitée de l'applicateur micro-ondes.

Lors de cette étape du projet nous nous sommes efforcés de réaliser un raisonnement sur l'extrapolation de réacteurs micro-ondes de type cuve agitée avec circulation pour des réactions catalytiques liquide-solide dont la vitesse de réaction sous micro-ondes suit les lois classiques d'activation thermique d'Arrhenius. Dans ce chapitre nous présentons un ensemble d'étapes de dimensionnement d'un réacteur micro-ondes industriel. L'intégration de ces étapes constitue l'embryon de méthodologie d'extrapolation que nous proposons.

4.1 Analyse d'une problématique industrielle

Le point de départ de notre raisonnement est une demande industrielle, typique mais hypothétique, pour la mise en œuvre d'un réacteur micro-ondes.

4.1.1 Intérêt d'un procédé micro-ondes

L'industriel aura évalué préalablement l'adéquation de l'application micro-ondes pour le procédé concerné. Lors de cette évaluation l'industriel aura fait le poids entre le gain rapporté par l'utilisation des MO et l'investissement que l'implémentation de cette technologie représente. Les avantages d'un procédé micro-ondes peuvent concerner, par exemple :

- La synthèse en milieu libre de solvant, surtout pour le chauffage à cœur de milieux visqueux. Ceci peut représenter un gain double : d'une part, la réduction de l'encours de matières premières (pas ou peu de solvants) et, d'autre part, la réduction d'opérations de séparation du solvant du milieu réactionnel.
- L'amélioration de la sélectivité du produit ciblé, favorisée selon certains auteurs par les hautes vitesses de chauffage micro-ondes.
- Le chauffage sélectif d'un catalyseur solide dans un milieu peu absorbant des MO.

Aussi, l'industriel aura analysé le couplage du milieu réactionnel avec les micro-ondes en considérant :

- La thermicité de la réaction :
 - Pour une réaction endothermique un apport énergétique permanent est nécessaire et l'application des micro-ondes est justifiée. Il est de même pour une réaction athermique opérée dans un réacteur opéré en mode continu.
 - Pour une réaction exothermique, une fois la température atteinte, les besoins d'apport énergétique peuvent être nuls ou faibles. Alors l'application des micro-ondes est à priori moins justifiée. C'est le cas aussi de réactions athermiques dans un réacteur fermé avec fonctionnement adiabatique.
- Les caractéristiques diélectriques du milieu réactionnel :

- Il est préférable que le milieu soit absorbant des micro-ondes afin d'avoir une meilleure efficacité de chauffage. Pour évaluer cet aspect il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des propriétés diélectriques du milieu
- Si possible, pour des réactifs et des produits qui sont des absorbant faibles des MO, nous choisirons des catalyseurs et/ou des solvants qui sont des bons absorbants.

4.1.2 Données disponibles et production envisagée.

L'industriel fournira les informations techniques concernant l'expérience qu'il souhaite extrapoler. Ces informations doivent être analysées afin d'évaluer leur applicabilité et déterminer si elles sont suffisantes pour le dimensionnement de la cavité réactionnelle.

Les données disponibles concernent :

- La description du milieu selon l'avancement de la réaction : espèces chimiques présentes et concentrations.
- Les points de fonctionnement (T, P, vitesse d'agitation, ...) et un modèle cinétique si disponible.
- Les caractéristiques de l'instrument de laboratoire employé :
 - Type de réacteur, dont système d'agitation.

Pour un réacteur agité, il est important de connaître le temps de mélange afin de déterminer l'homogénéité du mélange.

 - Description des mesures des températures : type(s) et emplacement(s) de(s) capteur(s) de(s) température(s).
- Les valeurs disponibles des propriétés physiques (densités, viscosités, capacités calorifiques) et diélectriques du mélange réactionnel.
- Les températures de réaction maximales.

Les informations nécessaires par rapport à la production envisagée sont :

- La production journalière (ou conversion) souhaitée.

- Les spécifications particulières, comme la concentration maximale d'un produit.
- La description du dispositif de mélange à employer, dans le cas où l'industriel possède une technologie propre développée ou une préférence particulière.

Un mauvais mélangeage (dans le cas d'un réacteur agité) et les mesures de températures non représentatives du milieu réactionnel, faussent l'interprétation des données cinétiques. Ces deux aspects doivent être considérés particulièrement pour l'analyse des données disponibles :

- Homogénéité du mélange dans un réacteur agité : le réacteur employé par l'industriel est bien macromélangé si le temps de vie moyenne de la réaction est très supérieur au temps de mélange observé par l'industriel.
- Qualité des mesures des températures :
 - Une mesure de température au sein du milieu réactionnel dans un réacteur bien macromélangé est représentative de la température moyenne du milieu réactionnel.
 - Une mesure de température par infrarouge effectuée sur la paroi du réacteur ne sera pas représentative du milieu réactionnel.
 - Une mesure de température dans le courant de sortie d'un réacteur agité sera adéquate si elle est réalisée très proche de la sortie du réacteur et que les tuyaux de sortie sont thermiquement isolés.

Si les informations nécessaires pour le calcul du réacteur sont insuffisantes, nous proposons une acquisition des données complémentaires par mesure expérimentale, calcul, recherche bibliographique ou simulation numérique. Ce travail peut être effectué par le LGPC et par Processium.

4.2 Calcul du volume du réacteur et de la puissance à fournir

Si la charge du catalyseur, W , n'est pas fixée par l'industriel, nous la calculons avec un bilan de matière classique. Pour un réacteur agité continu, nous aurons :

$$W = \frac{X_i \times F_{i,0}}{r_i} \quad (4-1)$$

avec W : Charge de catalyseur (g)
 X_i : Conversion souhaité du réactif i
 $F_{i,0}$: Débit molaire d'alimentation du réactif i (mol/s)
 r_i : Vitesse de consommation du réactif i (mol.g_{cat}⁻¹.s⁻¹)

Le volume du réacteur agité V_R à une fraction volumique de catalyseur ε_s donnée est :

$$V_R = W \rho_{CAT} / \varepsilon_s \quad (\text{Eq. 4-1})$$

avec ε_s : fraction volumique de solide dans le réacteur
 ρ_{CAT} : densité du catalyseur (g/cm³)

Nous calculons ensuite la puissance micro-ondes à fournir, $P_{MO,0}$ avec un bilan d'énergie sur l'applicateur. Pour un réacteur agité continu, la puissance micro-ondes à appliquer est :

$$P_{MO,0} = (q_m Cp \Delta T) + P_{pertes} + P_{\Delta HR} - P_{agitation} \quad (\text{Eq. 4-2})$$

avec : q_m : débit massique dans le réacteur (g/s)
 C_p : capacité calorifique du mélange réactionnelle (J.g⁻¹.°C⁻¹)
 ΔT : montée en température (entrée-interne) du mélange (°C)
 $P_{MO,0}$: puissance micro-ondes totale à fournir (W)
 $P_{\Delta HR}$: puissance absorbée pour la réaction (W)
 $P_{agitation}$: puissance transmise par l'agitateur (W)
 P_{pertes} : puissance équivalente aux pertes énergétiques (W)

Le terme P_{pertes} inclut :

- ✓ les pertes thermiques du réacteur par convection avec l'environnement et par conduction vers les matériaux en contact avec le milieu,
- ✓ les pertes dans la ligne de transmission et dans la cavité.

Avec le volume du réacteur et la puissance micro-ondes nécessaire, nous procédons à la conception du système micro-ondes, composé par le(s) réacteur(s), le(s) générateur(s) et les lignes de transmission. Cette tâche doit être réalisée en équipe avec des spécialistes en technologie micro-ondes.

4.3 Choix de la configuration du système micro-ondes

Nous proposons plusieurs configurations technologiquement envisageables pour des cuves agitées avec circulation, définies selon le volume de la cuve agitée, selon la répartition de la puissance micro-ondes et selon le comportement souhaité (réacteur parfaitement agité ou piston). Nous classerons ces configurations selon la hauteur de la cuve agitée, H_R , en comparaison à la hauteur d'un guide d'ondes rectangulaire, a (voir Figure 1-16a). La hauteur a la plus importante est de 6 cm, ce qui correspond à un guide d'onde WR340 rallongé (2,45 GHz) et à un volume de cuve de l'ordre de 100 ml.

4.3.1 Configurations pour $H_R \leq a$: cuves agitées monomode

Si $H_R \leq a$, alors le réacteur peut être placé à l'intérieur du guide d'ondes et nous aurons un système monomode. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les dimensions du guide d'ondes dépendent de la fréquence micro-ondes employée. Le réacteur sera construit entièrement de matériaux transparents aux micro-ondes. Le couplage automatisé de l'impédance du système assurera l'établissement d'une onde stationnaire et donc l'optimisation de l'efficacité de chauffage. Les configurations proposées incluent :

- Cuve agitée monomode ouverte sur le liquide Figure 4-1a.
- Cuve agitée monomode fermée avec recirculation totale du liquide Figure 4-1b.
- Cuve agitée monomode ouverte sur le liquide avec recirculation partielle Figure 4-1c.
- Cuves agitées monomode en cascade, ouvertes côté liquide Figure 4-2a.
- Cuve agitée monomode en parallèle, fermées, avec recirculation du liquide Figure 4-2b.

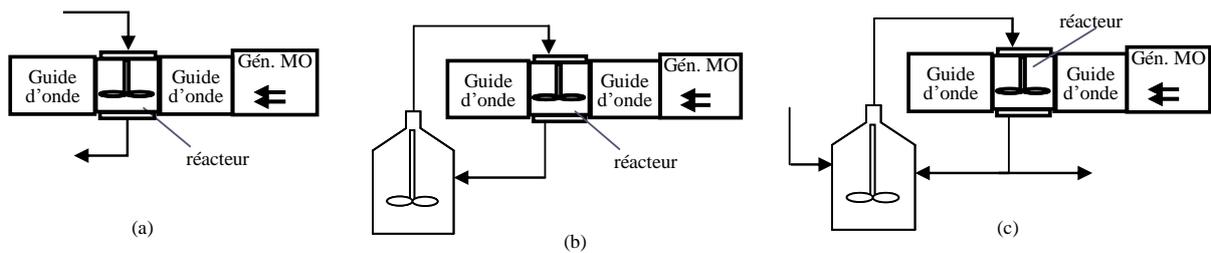


Figure 4-1. Cuves agitées micro-ondes monomode : ouverte sur le liquide (a) fermée avec recirculation totale du liquide (b) et ouverte sur le liquide avec recirculation partielle (c).

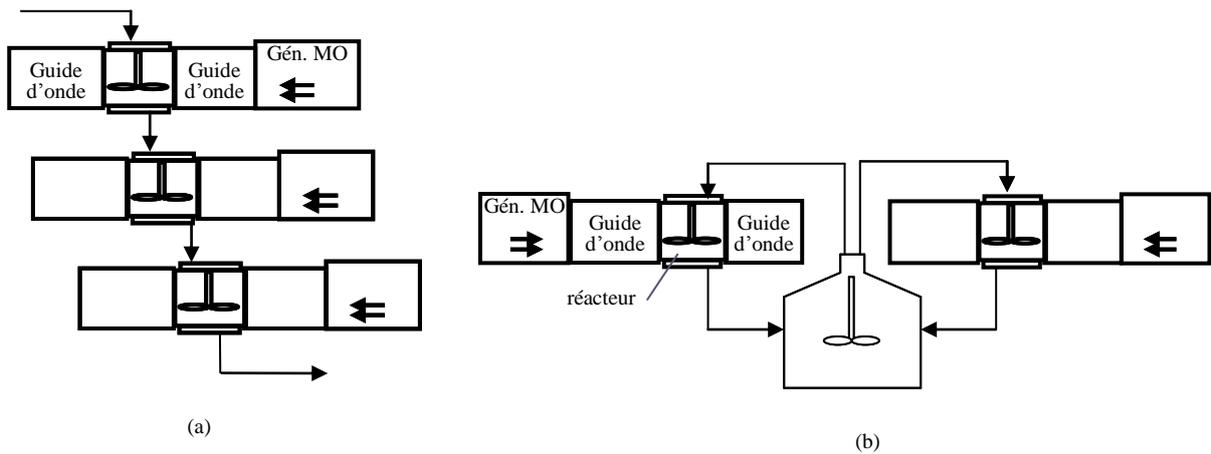


Figure 4-2. Cuves agitées micro-ondes monomode : en cascade, ouvertes côté liquide (a) en parallèle, fermées, avec recirculation du liquide (b).

4.3.2 Configuration pour $H_R > a$: cuves agitées multimodes

Si on souhaite avoir un réacteur de volume supérieur aux dimensions du guide d'ondes, une solution technique est la cuve agitée multimodes. Au lieu de placer le réacteur dans une cavité multimodes, nous utilisons le réacteur même pour l'application micro-ondes multimodes, avec une transmission par guides d'ondes. Cette solution est illustrée Figure 4-3. L'apport des micro-ondes peut être réalisé avec un seul générateur ou avec plusieurs, placés stratégiquement. Dans cette configuration, les réacteurs sont métalliques avec des fenêtres transparentes aux micro-ondes à travers lesquelles l'irradiation est réalisée. Le mobile d'agitation peut être métallique, préférablement s'il n'est pas en contact avec le champ micro-ondes.

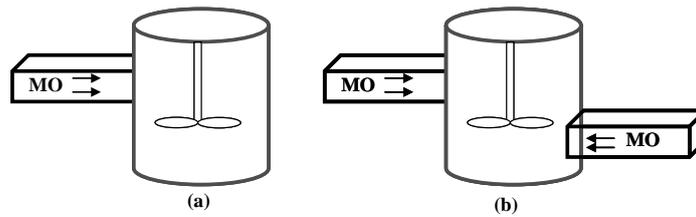


Figure 4-3. Cuves agitées micro-ondes à l'extérieur des guides, avec générateur unique (a) et multiples (b).

Pour les configurations schématisées *Figure 4-3*, le changement de milieu transporteur (l'air) vers la fenêtre transparente, puis de la fenêtre transparente vers le milieu absorbant (le mélange réactionnel), occasionnera des ondes réfléchies. Afin d'augmenter l'efficacité du chauffage, un système de couplage d'impédances automatisé devra être implémenté dans le guide d'ondes. De cette façon une onde stationnaire s'établira dans le guide d'onde, avant de pénétrer dans le milieu.

L'inconvénient de cette configuration est la difficulté de connaître la distribution du champ électrique dans le milieu réactionnel. La réflexion des ondes à l'intérieur du réacteur est difficile à prévoir avec l'établissement d'ondes progressives et de directions de propagation diverses, ce qui conduit probablement à plusieurs modes d'onde dans le réacteur. A défaut de connaître la distribution des ondes dans cette configuration, nous appellerons ces systèmes «cuves agitées multimodes ».

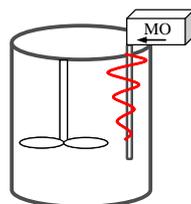


Figure 4-4. Cuve agitée micro-ondes avec ligne à pertes.

Le système MO schématisé *Figure 4-4* est constitué d'un réacteur métallique d'une taille quelconque avec une transmission MO par ligne coaxiale immergée directement dans le milieu (ligne à pertes). Avec cette configuration nous éliminons le besoin de fenêtres transparentes pour introduire les MO. Ce système offre une flexibilité en ce qui concerne l'angle d'application des MO et représente une réduction de la taille du système. De plus, nous connaissons la direction de propagation de l'onde progressive, qui sera l'axe de l'âme centrale de la ligne, comme illustré sur la figure ci-dessus. Il peut y avoir des ondes réfléchies

dans le milieu réactionnel et pour cette raison nous classerons aussi cette configuration comme une cuve agitée multimodes.

4.4 Volume de chauffage et critère « point chaud »

Comme rapporté chapitre 1, le manque d'agitation, ainsi que l'agitation déficiente, ont conduit parfois à des conclusions erronées sur l'existence d'effets MO non thermiques rapportées dans la littérature. Afin de maîtriser la chimie développée dans le réacteur MO industriel, nous devons avoir un certain contrôle dans la formation des points chauds.

4.4.1 Volume de chauffage

Les points chauds se forment dans la zone du réacteur où la puissance est consommée. Cette zone, nous l'appellerons « volume effectif de chauffage », $V_{eff,MO}$. La Figure 4-5 schématise une onde de longueur d'onde λ_m , à un instant t donnée, qui est absorbée dans un milieu diélectrique. A une distance égale à la profondeur de pénétration, D_p , l'amplitude correspondante est A_0/e . Sur ce schéma, le volume effectif de chauffage est composé des zones de chauffage représentées par les aires en rouge.

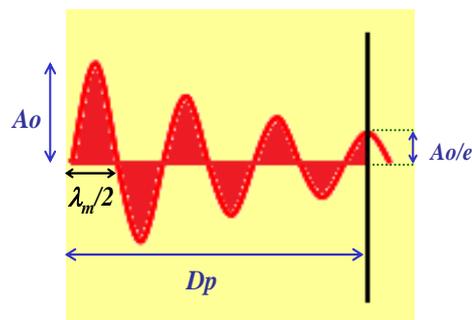


Figure 4-5. Zones de chauffage d'une micro-onde dans un diélectrique.

Comme nous l'avons dit précédemment, dans une cuve agitée monomode, quand le couplage est optimale, une onde stationnaire est établie. La distribution du champ électrique pour une cuve agitée monomode avec un absorbant faible des micro-ondes est illustrée sur la Figure

4-6. Dans ce cas, le volume effectif de chauffage correspond approximativement au volume du milieu réactionnel contenu dans le réacteur. Pour un absorbant moyen ou fort, engendrant une perturbation considérable du champ micro-ondes, la localisation et les dimensions du volume de chauffage sont difficilement prédictibles car elles dépendent de la position du réacteur dans le guide d'ondes, des dimensions du réacteur et des propriétés diélectriques du milieu.

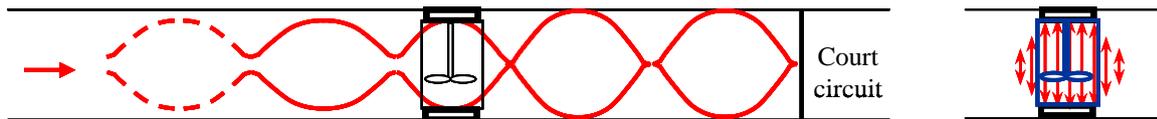


Figure 4-6. Distribution du champ électrique pour un absorbant faible dans une cuve agitée monomode.

En absence de réflexions d'ondes à l'intérieur du diélectrique, une onde progressive s'établira. La zone de chauffage pour une onde progressive est illustrée Figure 4-7.

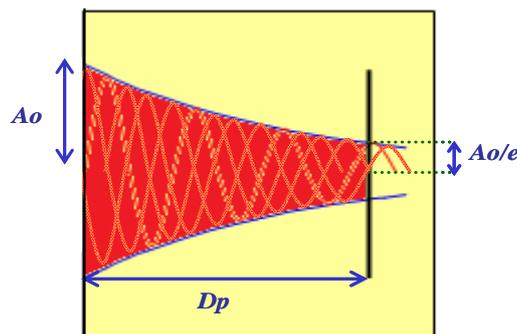


Figure 4-7. Zone de chauffage effective pour une onde progressive.

La définition du volume de chauffage dans une cuve multimodes avec transmission par guides d'ondes est plus complexe puisque nous ne connaissons pas à priori le(s) chemin(s) suivi(s) par les micro-ondes. Des ondes progressives, ainsi que des ondes stationnaires, peuvent être établies. En ce qui concerne la transmission par ligne à pertes, nous connaissons l'axe de propagation, mais nous ne connaissons pas les réflexions à l'intérieur du réacteur.

A notre connaissance, il n'existe pas de méthode simple permettant de calculer l'amplitude A_0 de l'onde en fonction de la puissance incidente et des caractéristiques diélectriques du milieu, et donc permettant de définir le volume effectif de chauffage. Les processus de propagation et d'absorption à l'intérieur du réacteur sont très complexes et ne peuvent être décrits que par simulation, employant des méthodes d'éléments finis.

4.4.2 Caractéristiques d'un point chaud

Selon la réaction mise en œuvre, la présence de points chauds peut s'avérer bénéfique, anodine ou néfaste, d'un point de vue « chimie ». Un effet bénéfique a lieu si la température élevée augmente les vitesses locales de réaction sans affecter les sélectivités. Un effet anodin peut être possible sur des réactions lentes, pour lesquelles l'élévation locale de la température n'induit pas de gradients de composition remarquables.

En revanche, pour d'autres applications, les points chauds peuvent conduire à des réactions secondaires indésirables et même dégrader le produit désiré. De plus, il faut tenir compte de la résistance thermique du catalyseur solide et des matériaux, ainsi que de la température d'ébullition du mélange.

Posons 2 paramètres principaux qui aideront à l'analyse de la problématique :

- 1) $\varepsilon_{V,HS}$: la fraction de volume du point chaud (par rapport au volume totale du milieu réactionnel),
- 2) T_{HS} : la température au sein d'un point chaud. Nous parlerons de « point chaud » quand la température du milieu dans une zone chauffée, T_{MO} , est supérieure à la température d'opération, T_{op} .

Un point chaud aura une influence sur la réaction globale dans la mesure où sa taille sera importante par rapport au volume du mélange. Plus petit $\varepsilon_{V,HS}$ sera, plus faible sera l'effet du point chaud sur la chimie globale. Ensuite, pour une réaction quelconque, une T_{HS} donnée pourrait être néfaste, alors que pour d'autres réactions son effet peut être négligeable.

4.4.3 Température maximale d'un point chaud et critère « point chaud »

Nous définissons $T_{HS,MAX}$ comme la température maximale permise d'un point chaud. $T_{HS,MAX}$ sera la plus basse des températures critiques d'opération, que nous définissons selon :

- la cinétique de la réaction (par exemple, la température à partir de laquelle une réaction indésirable se déroule),
- la résistance thermique des matériaux,
- les températures de dégradation ou de décomposition des espèces réactionnelles,
- les températures d'ébullition des liquides dans le milieu (ou des azéotropes si azéotropisme positif) à la pression de travail.

Déterminons la $T_{HS,MAX}$ pour l'application MO qui a fait l'objet de nos études de laboratoire, selon les critères cités :

- Cinétique de la réaction :

Nous n'avons pas observé de réactions secondaires n'ont pas été observées dans la gamme de températures d'opération ($\leq 97^\circ\text{C}$). De plus, les auteurs de référence pour le modèle cinétique de la réaction (Lee et al., 2000) n'ont pas mentionné la présence de produits secondaires pour des tests à 120°C où une phase gaz était formée⁽⁶⁴⁾.

- Résistance thermique des matériaux :

Le capteur de température par fibre optique ne doit pas être exposé à plus de 250°C . Les températures maximales de travail des matériaux qui composent la cellule réactionnelle sont :

Matériau	Type de pièce	T max
Quartz	Cuve	1650°C
Pyrex	Agitateur	232°C
EPDM	Joints	$120 - 150^\circ\text{C}$
Téflon	Taquets des contrepales	327°C

Tableau 4-1. Températures maximales d'opération des matériaux composant le réacteur MO de laboratoire

- Dégradation/décomposition des espèces réactionnelles :

La résine Dowex 50w8x-100 présente une stabilité chimique prouvée jusqu'à 150°C ^(4, 120). Les réactifs et produits mis en œuvre (acide acétique, pentanol, acétate de pentyle, eau) ne sont pas dégradés par la température.

- Températures d'ébullition du milieu :

Les fractions molaires dans l'aliment utilisées pour nos expériences en micro-ondes ont été de 0,88 pour le réactif en excès et de 0,10 pour le réactif en défaut. A l'aide du logiciel HYSYS nous avons obtenu la température d'ébullition des mélanges typiques dans l'aliment (conversion = 0) et à conversion d'équilibre. Les conversions d'équilibre ont été calculées avec le logiciel Matlab pour un volume réactionnel de 120 ml et une charge de catalyseur de 8,8 g.

Conversion	Fractions molaires des composés					T opération (°C)	T ébullition (°C)
	Acide	Pentanol	Heptane	Ester	Eau		
Initiale = 0	0.10	0.88	0.02	0.00	0.00	111.6	111.7
D'équilibre = 0.92	0.01	0.79	0.02	0.09	0.09		120.9
Initiale = 0	0.88	0.10	0.02	0.00	0.00	109	111.6
D'équilibre = 0.97	0.78	0.00	0.02	0.10	0.10		110

Tableau 4-2. Températures d'ébullition des mélanges réactionnels pour la réaction cible.

Nous observons que pour notre application micro-ondes de laboratoire, les températures critiques d'opération les plus basses correspondent aux températures d'ébullition des mélanges réactionnels. Nous en concluons que $T_{HS,MAX} = 109 \text{ °C}$.

Au delà de $T_{HS,MAX}$, l'existence d'un point chaud devient problématique. Alors, la température dans une zone chauffée, T_{MO} , ne devra pas dépasser la valeur de $T_{HS,MAX}$. Nous établissons ainsi le **critère « point chaud »** :

$$T_{MO} < T_{HS,MAX} \quad (\text{Eq. 4-3})$$

Le critère « point chaud » sera utilisé comme base pour le dimensionnement de l'applicateur micro-ondes. La puissance absorbée dû au mécanisme de polarisation dipolaire dans une zone de chauffage i est :

$$P_{ABS,Vi} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_i |E_i|^2 V_i = q_{mi} C_{p_i} \Delta T_{MO,i} \quad (\text{Eq. 4-4})$$

Où : q_{mi} = débit massique du fluide dans le volume i (g/s)

C_{p_i} = capacité calorifique du fluide dans le volume i ($\text{J.g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$)

Cette puissance absorbée dans le volume chauffée i donnera lieu à l'augmentation de température, $\Delta T_{MO,i}$, par rapport à la température d'opération :

$$\Delta T_{MO} = \frac{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'' |E|^2 V}{q_{mi} C p_i} \quad (\text{Eq. 4-5})$$

Les élévations de température dans les zones de chauffage, ΔT_{MO} , ne peuvent pas être calculées par des méthodes simples pour un réacteur micro-ondes. Néanmoins, la méconnaissance de la présence des points chauds et la difficulté pour définir le volume de chauffage n'empêchent pas de réfléchir au fractionnement de l'apport de puissance.

4.5 Détermination de l'application des micro-ondes

Compte tenu des difficultés pour obtenir un mélange dit parfait dans un réacteur industriel, la connaissance de l'hydrodynamique est nécessaire pour dimensionner l'apport des MO, afin de contrôler ou d'éviter les points chauds. Le système micro-ondes sera dimensionné quand le critère « point chaud » sera satisfait. Les cuves de taille plus importante que les dimensions de guides d'ondes offrent la possibilité d'agir sur le fractionnement de puissances et sur la localisation de l'apport des micro-ondes.

4.5.1 Choix des générateurs micro-ondes

Le *Tableau 4-3* présente les générateurs avec magnétron disponibles chez le fabricant Sairem, en fonction de la fréquence de transmission. Plusieurs combinaisons de générateurs peuvent donner la puissance micro-ondes totale requise, $P_{MO,0}$.

La fréquence de travail dépendra de la puissance nécessaire et du prix des générateurs. Dans le cas d'une application monomode, la fréquence dépendra aussi de la taille du réacteur puisque les dimensions des guides à 2,45 GHz et à 915 MHz sont différentes.

Fréquence	Puissances disponibles					
2450 MHz	1.2 kW	2 kW	3 kW	6 kW	15 kW	30 kW
896 / 915 / 922 MHz	600 W	5 kW	25 kW	50 kW	75 kW	100 kW

Tableau 4-3. Gamme de générateurs micro-ondes disponibles chez Sairem.⁽¹¹⁹⁾

Pour les configurations monomode le choix des générateurs est direct car il y aura un générateur unique par applicateur. Dans le cas des systèmes multimodes nous pouvons fractionner la puissance en choisissant, selon des critères économiques, un nombre **NG** de générateurs, chacun d'une puissance maximale de travail $P_{MO,i}$, telle que :

$$P_{MO} \leq \sum_{i=1}^{NG} P_{MO,i} \quad (\text{Eq. 4-6})$$

Jusqu'ici nous avons pré-dimensionné le système micro-ondes : réacteur + technologie MO.

4.5.2 Vérification du critère « point chaud »

Pour le système MO pré-dimensionné nous devons vérifier que le critère « point chaud » est respecté. Nous devons donc estimer les profils de température dans le réacteur. Pour ceci il faut connaître :

- 1) La cartographie des débits et donc du champ de vitesses, du fluide dans le réacteur agité,
- 2) La distribution des champs électriques dans le réacteur pour chacun des générateurs.
- 3) Les propriétés diélectriques du milieu et leurs variations.

Dans la littérature il existe des études (expériences et simulations) présentant le champ de vitesses dans des réacteurs agités pour des systèmes d'agitation variés. Pour un réacteur particulier, une étude numérique de mécanique de fluides (CFD) peut être réalisée afin de

calculer le champ de vitesses. La résolution numérique du problème peut être réalisée sur Fluent, disponible au LGPC.

Les données sur les propriétés diélectriques de mélanges réactionnels ne sont en général pas disponibles. Nous proposons alors de réaliser des mesures des propriétés diélectriques du milieu en employant une technique comme le diélectromètre de Sairem. Ces propriétés seront mesurées selon les températures et la fréquence d'opération, pour les gammes de compositions employées.

Les distributions des champs électriques peuvent être calculées avec un logiciel tel que HFSS, disponible chez Sairem. L'exportation des résultats entre Fluent et HFSS, les deux de la compagnie Ansys, est possible. Comme nous l'avons mentionné précédemment, Comsol offre aussi la possibilité de réaliser des simulations multi-physiques de ce type. L'information cherchée avec les simulations multi-physiques est le profil de températures dans le réacteur.

4.5.2.1 Cas des cuves agitées monomode

Dans une cuve monomode, la puissance du générateur est fixée par la puissance micro-ondes nécessaire. Le réacteur est localisé dans une zone de champ électrique maximal, assurant ainsi une meilleure efficacité de chauffage.

La simulation de la distribution du champ électrique dans une cuve monomode sera réalisée en condition de « tuning » optimale dans l'applicateur. A l'aide de la distribution de températures dans le réacteur obtenue nous vérifierons s'il existe des zones où $T_{MO} \geq T_{HS,MAX}$.

Si le critère « point chaud » est satisfait nous aurons abouti au dimensionnement du système MO. Par contre, s'il existe des points chauds dans la cuve monomode, la solution la plus simple est de modifier les conditions opératoires afin d'augmenter le champ de vitesses ou de diminuer la puissance incidente, tout en respectant la production journalière désirée. Nous pourrions par exemple, augmenter la vitesse d'agitation, abaisser la température et/ou accroître les débits de circulation. Ensuite, nous calculons à nouveau la distribution de

températures avec les simulations multi-physiques et nous vérifions le critère points chauds indésirables.

Nous répétons l'exercice de modification des conditions opératoires et de calcul de profils de température jusqu'à ce que le critère point chaud soit satisfait. Comme résultat, nous aurons dimensionné le système MO monomode.

4.5.2.2 Cas des cuves agitées multimodes

Connaissant le champ de débits nous identifions les zones de vitesses supérieures du fluide afin de proposer la localisation de chacun des générateurs. En effet, nous placerons les générateurs dans les zones de plus forts débits, cherchant à minimiser ainsi les points chauds, comme schématisé par la *Figure 4-8* pour une transmission par guide d'ondes.

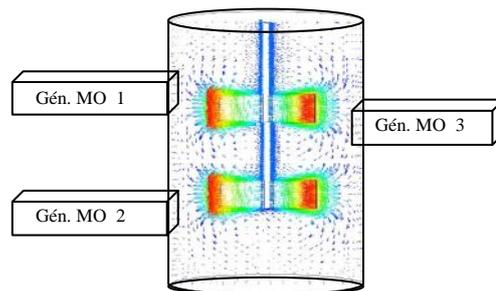


Figure 4-8. Exemple de fractionnement de la puissance ($NG=3$) et de localisation des générateurs micro-ondes pour une cuve agitée multimodes.

Pareil que pour le système monomode, nous réalisons les simulations multi-physiques. Si le critère « point chaud » est satisfait, le système micro-ondes multimodes est dimensionné.

Dans le cas où le critère « point chaud » n'est pas satisfait, nous devons porter des modifications sur le fractionnement de la puissance en choisissant un nouvel ensemble de générateurs et en les localisant dans les zones de hautes vitesses du fluide. Nous calculons à nouveau les profils de températures, puis nous vérifions que le critère « point chaud » est respecté pour l'ensemble de générateurs. Nous répétons cette démarche jusqu'à ce que le critère « point chaud » soit satisfait. Le système micro-ondes sera ainsi dimensionné.

Une autre option dans le cas où le critère « point chaud » n'est pas satisfait dans la cuve multimodes est de modifier le volume de chauffage avec l'utilisation de technologies pour la perturbation du champ comme, par exemple, des agitateurs d'onde. La mise en place de ces systèmes est complexe et doit être réalisée en collaboration avec les experts en technologie MO.

En fonction des résultats des simulations nous placerons plusieurs capteurs de température, de préférence des fibres optiques, dans les zones les plus chaudes et dans une zone représentative de la température moyenne.

4.6 Proposition d'une méthodologie d'extrapolation des réacteurs micro-ondes de type cuve agitée.

Afin de proposer une méthodologie d'extrapolation à l'échelle industrielle de réacteurs MO de type cuve agitée avec circulation, nous allons faire le point sur les différents aspects à prendre en compte et sur les calculs à réaliser, selon ce qui a été exposé dans ce chapitre. Pour le dimensionnement du système MO, nous avons identifié les étapes suivantes :

- 1) Description de l'expérience et de la production envisagée : acquisition des données concernant la synthèse chimique que l'industriel souhaite extrapoler à l'échelle industrielle avec application de micro-ondes.
- 2) Analyse des informations fournies par l'industriel et acquisition des données manquantes, si nécessaire (incluant les propriétés diélectriques du mélange).
- 3) Calcul du (des) volume du (des) réacteur(s) V_R et de la (des) puissance(s) micro-ondes $P_{MO,0}$ selon le procédé envisagé.
- 4) Choix de la configuration du système micro-ondes : monomode avec guides d'onde ou multimode avec guides d'onde ou avec ligne à pertes.

- 5) Etablissement du critère « point chaud » selon les températures critiques d'opération.
- 6) Démarche pour définir l'apport des micro-ondes de façon à respecter le critère « point chaud ». Cette étape inclut la réalisation de simulations multi-physiques (champs de vitesses et champs électriques) nécessitant la connaissance des propriétés diélectriques du milieu. Si le critère « point chaud » n'est pas satisfait nous agissons sur les conditions opératoires (configurations monomodes) ou sur le fractionnement de la puissance et la localisation de l'apport des micro-ondes (configurations multimodes).

Ces étapes peuvent être rassemblées dans 4 étapes globales, schématisées sur la *Figure 4-9* et qui constituent la démarche d'extrapolation que nous voulons proposer.

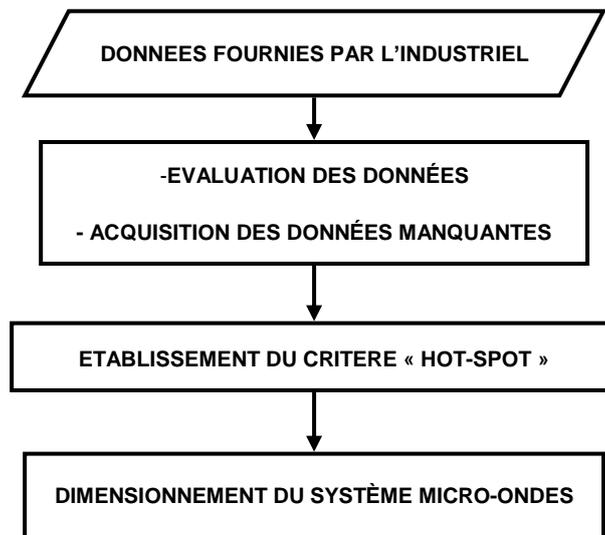


Figure 4-9. Etapes globales d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes.

Basés sur les discussions présentées, nous avons élaboré un embryon de méthodologie d'extrapolation des cuves agitées micro-ondes à une échelle industrielle. La méthodologie détaillée est présentée sous forme d'algorithme *Figure 4-10* à *Figure 4-12*. Les blocs en bleu clair correspondent aux calculs et aux réflexions classiques pour le dimensionnement de réacteurs. Les blocs en rose clair concernent les étapes qui sont liées à la technologie et à la physique des micro-ondes.

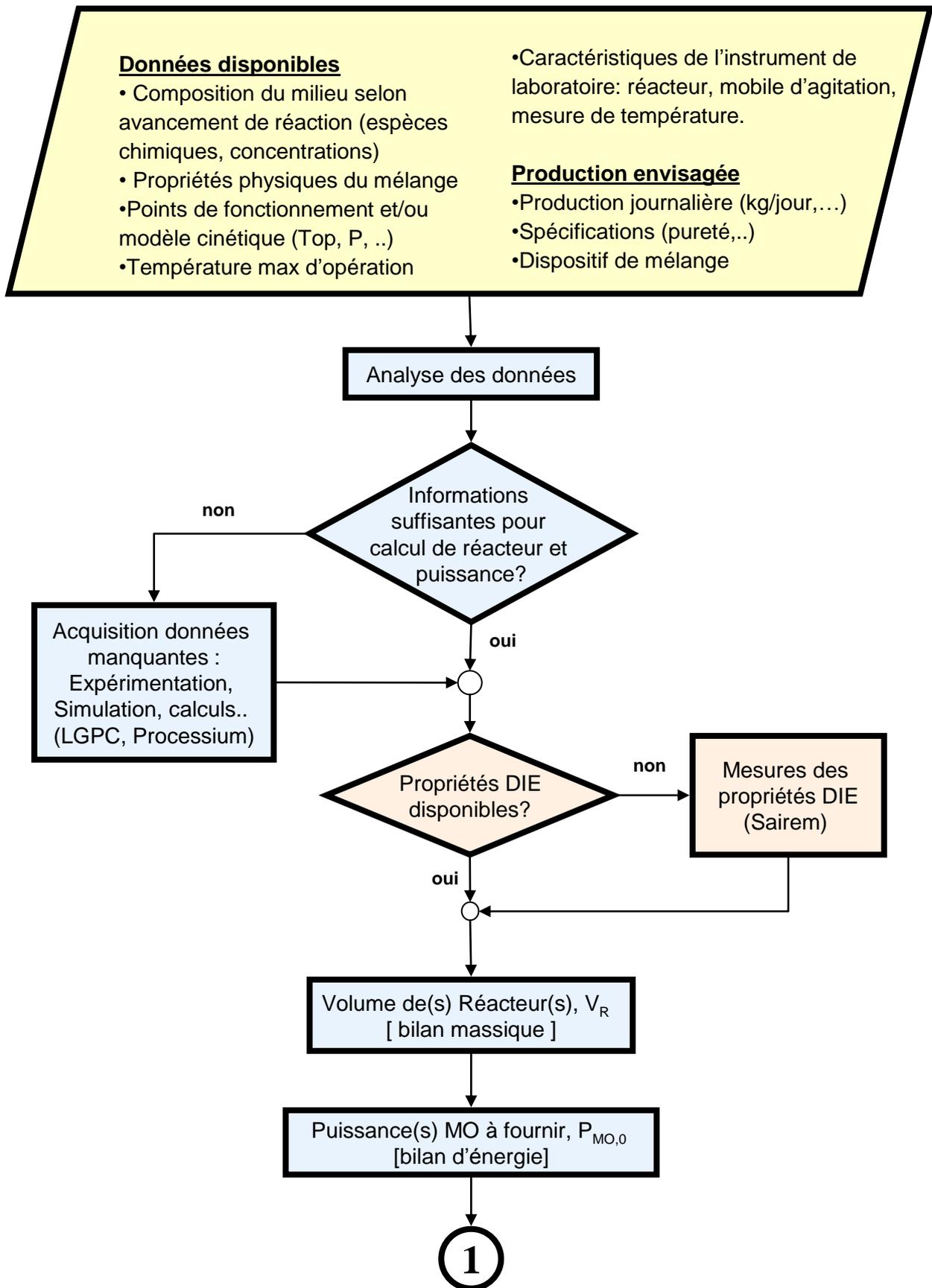


Figure 4-10. Méthodologie d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes (a).

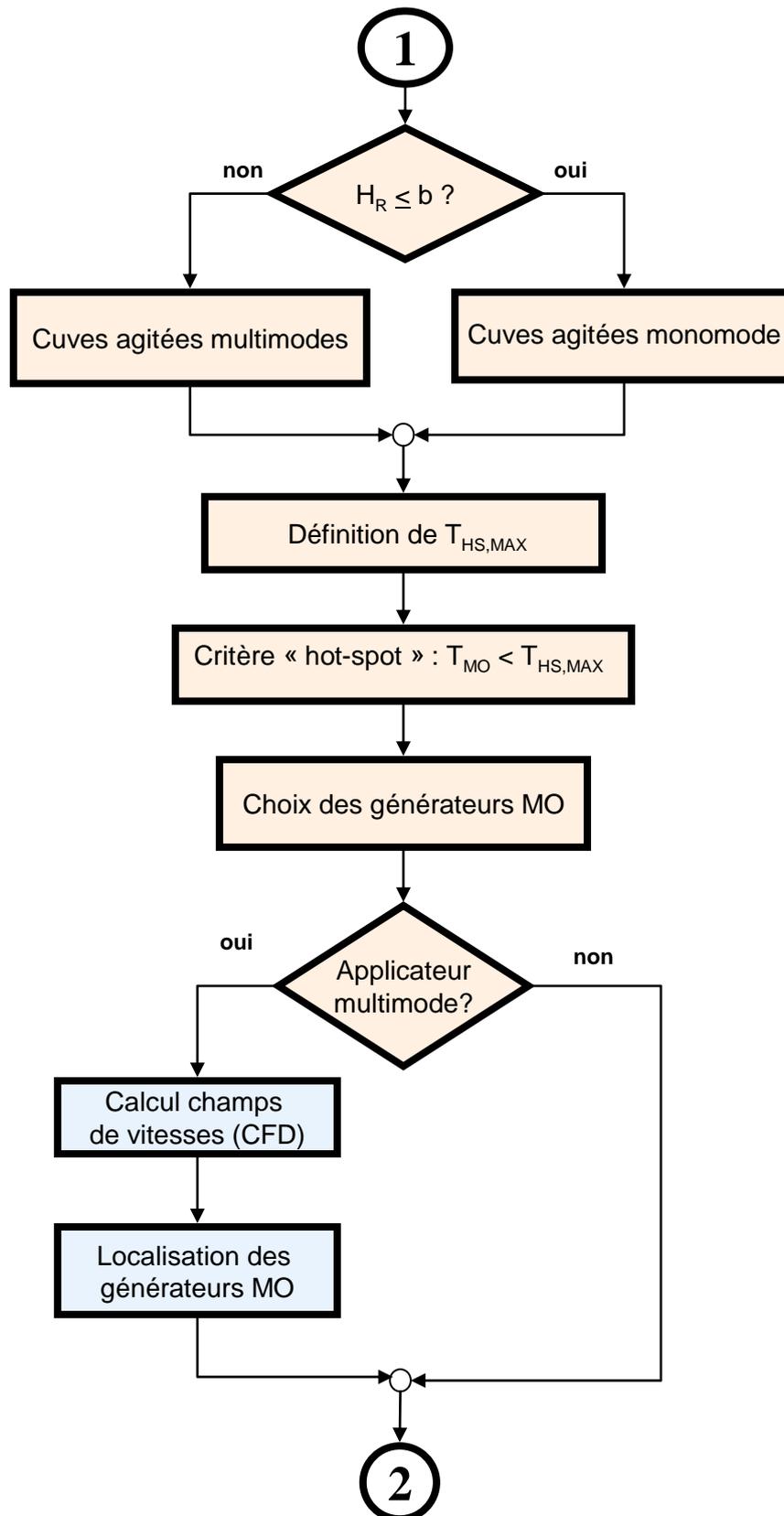


Figure 4-11. Méthodologie d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes (b)

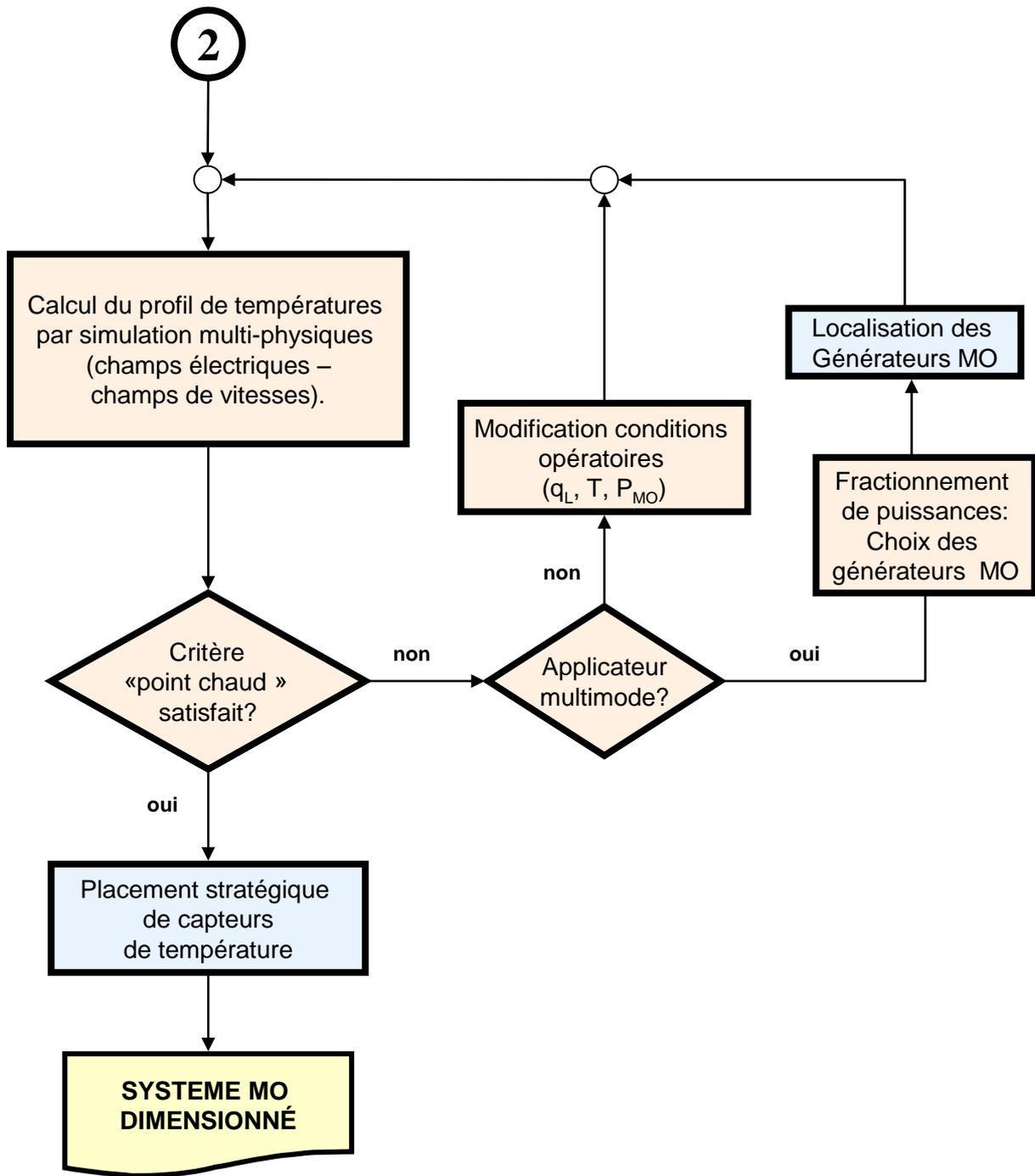


Figure 4-12. Méthodologie d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes (c)

4.7 Conclusions sur la méthodologie d'extrapolation des réacteurs micro-ondes

Dans cette partie du projet nous avons réalisé un travail de réflexion, d'échanges avec des experts en micro-ondes, ainsi que des recherches bibliographiques, qui nous ont permis d'analyser la problématique de l'extrapolation des réacteurs micro-ondes.

Appuyés sur les résultats obtenus dans la partie expérimentale de ce projet, nous avons considéré que le chauffage par micro-ondes n'induit pas d'augmentation de la vitesse de réaction. En partant d'une demande d'extrapolation hypothétique, nous avons identifié des étapes de calcul, de sélection, de simulation et d'expérimentation (si nécessaire) qui nous ont permis de structurer un embryon de méthodologie d'extrapolation.

La stratégie d'extrapolation de réacteurs micro-ondes proposée repose sur des calculs classiques de réacteurs et sur des spécificités propres de la technologie micro-ondes et de la nature de ce type de chauffage. Dans ce chapitre nous avons proposé des configurations de réacteurs micro-ondes industriels (applicateurs monomode et multimode) en tenant compte de la technologie disponible sur le marché.

Au début de ce projet, notre objectif était de proposer une solution simple au problème de l'extrapolation des réacteurs micro-ondes. Cependant, dû à la complexité de la transmission électromagnétique et de l'interaction des micro-ondes avec la matière, nous avons identifié le besoin de réaliser des simulations de chauffage micro-ondes en milieu agité, pour lesquelles nous devons connaître les propriétés diélectriques du mélange réactionnel.

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux publiés concernant la simulation de réacteurs MO en vue d'une extrapolation. Faute de temps, nous n'avons pas pu mener d'études de simulations de ce type, mais ceci constitue une perspective considérée pour la suite du projet.

De toute évidence, l'extrapolation des réacteurs MO est un exercice très complexe qui nécessite d'un travail en équipe multidisciplinaire. La réalisation d'études de simulations de chauffage micro-ondes en milieu agité permettra possiblement de simplifier le problème du dimensionnement précis d'un réacteur micro-ondes.

5 Conclusions générales et Perspectives

5.1 Conclusions générales

La majorité des publications dans le domaine des micro-ondes appliquées à la réaction chimique concernent des synthèses particulières et peu de publications présentent des démarches « génie des procédés ».

L'étude bibliographique réalisée a permis d'identifier les verrous techniques et scientifiques que présente le dimensionnement de réacteurs micro-ondes industriels. Les méthodes publiées pour l'extrapolation de réactions de synthèses organiques en employant des réacteurs micro-ondes commerciaux sont généralement empiriques et ne tiennent pas compte de la particularité de l'interaction hydrodynamique/champ EM. Nous n'avons pas trouvé de publications proposant des méthodologies pour construire des réacteurs micro-ondes industriels de type cuve agitée.

Le manque de connaissance sur les phénomènes d'interaction des micro-ondes avec la matière a marqué l'histoire de la réaction chimique sous micro-ondes avec l'établissement d'hypothèses sur des effets non-thermiques des micro-ondes sur la cinétique des réactions. Deux paramètres clés ont été à l'origine des propositions de ces effets non-thermiques : les mesures non représentatives des températures et le manque d'agitation ou la pauvre qualité du mélange. Cependant, des résultats parfois contradictoires sont encore publiés dans la

littérature et certains scientifiques défendent encore aujourd'hui des théories des effets non-thermiques des micro-ondes.

La première étape de la méthodologie de ce travail a consisté à fiabiliser les observations expérimentales. Ceci a été réalisé par la construction d'un réacteur micro-ondes monomode pour l'étude expérimental de chimie catalytique en micro-ondes. Les constatations du comportement hydrodynamique idéal du réacteur, du chauffage reproductible et de l'homogénéité de la température du milieu obtenue grâce à l'agitation, nous ont permis de valider ce pilote micro-ondes comme un outil fiable et flexible pour la mise en œuvre de réactions catalytiques hétérogènes sous micro-ondes.

La démarche déployée pour la sélection d'une réaction cible a abouti au choix de la réaction d'estérification de l'acide acétique avec le pentanol en présence d'un catalyseur solide de type résine acide d'échange ionique. Dans cette démarche nous avons validé expérimentalement un modèle cinétique publié pour cette réaction. Ceci nous a permis d'employer la loi de vitesses en tant que moyen d'évaluation de l'influence des micro-ondes sur la réaction, en particulier de la température du lieu de réaction.

La réaction cible a ensuite été mise en œuvre dans le pilote micro-ondes. La fiabilité du pilote micro-ondes et du modèle cinétique ont permis de conclure que la réaction cible suit un modèle d'activation thermique classique de type Arrhenius. La mise en œuvre de la réaction en milieu peu polaire n'a montré aucun chauffage sélectif du catalyseur quantifiable sur la chimie dans les conditions opératoires étudiées. Ceci est expliqué par un transfert de chaleur du solide vers le milieu liquide assez rapide pour que la surface du catalyseur soit à la même température que le liquide. Une demande de brevet portant sur les aspects technologiques du réacteur est en cours.

A l'aide des résultats, nous avons élaboré une méthodologie d'extrapolation de cuves agitées micro-ondes à l'échelle industrielle. Un critère de dimensionnement basé sur le contrôle des zones chaudes dans le réacteur est proposé afin d'éviter la formation de points chauds. Nous avons aussi défini les points chauds selon leurs températures et leurs

dimensions. A notre connaissance, aucune publication ne fait référence à ce critère pour l'extrapolation des réactions chimiques assistées par micro-ondes.

Dans une première tentative et afin d'éviter l'utilisation de moyens lourds numériques, nous avons tenté de trouver une méthode simple permettant de calculer le critère « point chaud » et d'aboutir à une extrapolation. Cependant, la forme des champs électromagnétiques au sein du volume réactionnel et ses variations, ainsi que la distribution des champs de vitesses dans les cuves agitées ne permettent pas d'aboutir à un outil simple. La quantification des gradients de température et donc la localisation de l'apport des micro-ondes et les puissances distribuées nécessitent impérativement l'utilisation d'outils numériques.

Une des difficultés qui bloque la mise en marche de simulations de ce type est le manque de connaissance sur les propriétés diélectriques de mélanges. L'exploitation des techniques de mesure des propriétés diélectriques des matériaux est donc un verrou à lever pour le développement des connaissances dans le domaine des synthèses chimiques sous micro-ondes. Il est aussi essentiel de disposer de corrélations pour prédire les propriétés diélectriques des mélanges.

Pour conclure, les deux apports principaux de ce projet au domaine de la réaction chimique assistée par micro-ondes sont :

- 1) La mise au point d'un protocole expérimental permettant de mettre en évidence des effets thermiques ou non ainsi que la possibilité de zones de chauffage locales. Dans la littérature en général l'étude du réacteur est négligée. Notre approche est basée sur :
 - a. la cinétique intrinsèque de la réaction étudiée,
 - b. la connaissance du comportement du réacteur parfaitement agité,
 - c. la fiabilité de la mesure de la température dans le milieu.

- 2) Un embryon de méthodologie d'extrapolation de réacteurs MO basée sur le contrôle des zones chaudes mais qui bute à la fois sur la nécessité d'utiliser des outils de simulations multiphysiques (hydrodynamique + champs EM) et le manque de précision et la faible disponibilité des propriétés diélectriques des milieux utilisés. Cette méthodologie se démarque aussi des méthodes empiriques par essai et erreur, dans lesquels des réacteurs classiques sont adaptés sur la base d'extrapolation des puissances requises.

5.2 Perspectives

En vue des résultats obtenus et des conclusions exposées, des nombreuses perspectives peuvent être dégagées :

1) Mise en œuvre de réactions intéressantes pour l'application des micro-ondes.

Il s'agit de profiter de la performance du pilote micro-ondes pour réaliser des études sur des réactions pouvant présenter un intérêt scientifique particulier, par exemple :

- Des réactions pour lesquels des effets micro-ondes non-thermiques ont été rapportés. Nous contribuerons ainsi au débat scientifique en mesurant si ces effets non-thermiques peuvent être retrouvés avec notre réacteur maintenant bien caractérisé.
- Des réactions employant des solides sensibles au chauffage MO et des liquides peu absorbants. Nous voudrions estimer les conditions d'obtention d'un chauffage sélectif du catalyseur et donc d'une augmentation de la vitesse de réaction apparente sans chauffage important du milieu fluide. Cette application dépendra non seulement de la différence de capacité d'absorption micro-ondes entre le solide et le liquide, mais aussi de la capacité du transfert de chaleur solide-liquide du système.

2) Contribution à la connaissance des propriétés diélectriques de mélanges

Dans un premier temps, il s'agit de mesurer les propriétés diélectriques de mélanges spécifiques. Il existe des différences entre les données publiées par plusieurs auteurs. Nous devons alors choisir la technique la mieux adaptée. Pour ce faire, nous envisageons les tâches suivantes :

- Mesures : utiliser plusieurs techniques pour mesurer les propriétés diélectriques de mélanges spécifiques à des conditions données de température, compositions et fréquence MO.
- Validation des mesures : comparer les propriétés mesurées par les différentes techniques.

Une perspective à plus long terme serait d'utiliser les mesures validées pour établir des corrélations permettant de prédire les propriétés diélectriques de corps purs. Nous avons vu chapitre 1 que les valeurs de ϵ' et ϵ'' sont liés à la polarité des molécules et à leurs temps de relaxation, τ , (Eq. 1-7) et (Eq. 1-8). A son tour, le temps de relaxation est décrit par la taille de la molécule et par sa viscosité (Eq 1-9). Il s'agirait donc d'établir des corrélations entre les propriétés diélectriques et les propriétés physico-chimiques des corps purs.

Ceci est un domaine de recherche complexe qui nécessite d'expertises pluridisciplinaires en physique et techniques micro-ondes et en méthodes pour la corrélation des données.

3) Simulation de chauffage micro-ondes et couplages avec des simulations CFD.

Les zones de haute et de basse puissance caractéristiques des micro-ondes, ainsi que les zones de faibles et hautes vitesses des fluides dans les réacteurs agités, peuvent occasionner des gradients de température et, par la suite, des gradients de propriétés diélectriques.

L'interdépendance de tous ces paramètres apporte une grande complexité à la réalisation de simulations d'absorption micro-ondes dans les milieux réactifs.

Alors, cette perspective concerne la réalisation de simulations multiphysiques intégrant chauffage MO et hydrodynamique dans un réacteur agité. La recherche dans ce domaine contribuera énormément à la compréhension des réacteurs micro-ondes et nous permettrait de mieux les dimensionner. Aussi, la réalisation de simulations de ce type nous aiderait à connaître les limitations de calcul des logiciels existants. Dans ce contexte nous devons vérifier expérimentalement les résultats obtenus par simulation. Nous pourrions par exemple employer des caméras thermiques afin d'établir des cartographies de températures dans un réacteur de laboratoire et de le comparer aux profils calculés par des simulations multiphysiques.

4) Réalisation d'un exercice complet de dimensionnement suivant la méthodologie d'extrapolation proposée.

Avec l'acquis de travaux réalisés suivant les perspectives 2 et 3, des études de cas pourront être réalisées. Le dimensionnement de plusieurs types de configuration de cuves agitées micro-ondes industrielles se voit proposé et permettrait de :

- Valider l'applicabilité de la méthodologie d'extrapolation.
- Raffiner cette méthodologie selon les résultats de l'exercice.
- Réaliser des comparaisons entre les différentes configurations de cuves agitées MO.

Nous pourrions valider complètement la méthodologie d'extrapolation seulement avec la construction du réacteur dimensionné, suivi par la vérification des résultats obtenus pour la chimie mise en œuvre. A long terme, il serait nécessaire de généraliser la méthodologie d'extrapolation pour inclure d'autres types de réacteurs, comme des lits fixes.

Nomenclature

a :	côte interne du guide d'onde (hauteur) (cm)
a :	activité d'une espèce réactionnelle
Af, Ar :	facteurs pré-exponentiels d'Arrhenius pour les réactions d'allée et de retour
Ao:	amplitude d'entrée de l'onde (cm)
b :	côte interne du guide d'onde (largeur) (cm)
c :	vitesse de propagation de l'onde (m/s)
C:	concentration d'une espèce réactionnelle
Cp:	capacité calorifique moyenne du mélange réactionnelle ($\text{J.g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$)
d_A :	diamètre de l'agitateur (m)
Dp:	profondeur de pénétration (cm)
d_T :	diamètre interne de la cuve agitée (m)
E :	champ électrique (V/m)
E _{max} :	champ électrique maximale (V/m)
E _a :	intensité du champ électrique (V/m)
E _a :	énergie d'activation de réaction (kJ.mole^{-1})
E _o :	intensité du champ électrique (V/m)
E(t) :	fonction distribution de temps de séjour
f:	fréquence de l'onde (s^{-1})
$F_{i,0}$:	Débit molaire d'alimentation du réactif i (mol/s)
H :	champ magnétique
H _R	hauteur du réacteur (cm)
J :	densité de courant
k:	facteur de correction sur le diamètre du réacteur
k :	constante de Boltzmann = $1,380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
K_B, K_D :	constantes d'absorption du pentanol et de l'eau
N :	vitesse d'agitaiton (rpm)

NG:	nombre de générateurs MO
P :	champ de polarisation
P :	puissance micro-ondes (W)
P :	pression (bar)
P_{abs} :	puissance absorbée par le matériau (W)
$P_{agitation}$:	puissance d'agitation (W)
$P_{\Delta T}$:	puissance nécessaire pour la montée en température du liquide
P_i :	puissance micro-ondes incidente
$P_{i,lue}$:	puissance micro-ondes incidente lue
P_{MO} :	puissance micro-ondes (W)
$P_{MO,0}$:	puissance micro-ondes totale à fournir (W)
$P_{MO,i}$:	puissance micro-ondes maximale d'opération d'un générateur (W)
P_{Pertes} :	puissance équivalente aux pertes thermiques du réacteur (W)
$P_{PertesLigne}$:	pertes dans la ligne de transmission
$P_{PertesThermiques}$:	pertes thermiques du réacteur
$P_{\Delta HR}$:	puissance dégagée ou absorbée par la réaction (W)
P_R :	puissance réfléchie
$P_{R,lue}$:	puissance micro-ondes réfléchie lue
P_{VOL}	puissance absorbée par unité de volume
q_m :	débit massique dans le réacteur (g/s)
$q_{m,MO}$:	débit massique dans le volume de chauffage MO (g/s)
q_L :	débit volumique dans le volume de chauffage MO (cm ³ /s)
r_A	vitesse de réaction de l'acide (mol.min ⁻¹ .kg ⁻¹)
tg δ :	facteur de dissipation
$t_{\frac{1}{2}}$:	durée de vie moyenne de la réaction
T_{HS} :	température au sein d'un point chaud
$T_{HS,MAX}$:	température maximale permise d'un point chaud
t_m :	temps de macromélange
T_{max} :	température maximale permise pour le mélange réactionnel (°C)
T_{MO} :	température du milieu dans une zone chauffée
t_{MO} :	temps caractéristique de chauffage micro-ondes (s)
Top:	température d'opération (°C)

t_s :	temps de séjour moyen
v :	vitesse de propagation de l'onde (m/s)
V :	volume
V_{CAT} :	volume de la charge de catalyseur (cm ³)
$V_{eff,MO}$:	volume effectif de chauffage (cm ³)
V_R :	volume du réacteur (m ³)
W :	charge de catalyseur (g)
X_i :	Conversion souhaité du réactif limitant
z :	direction de propagation de l'onde

Caractères spéciaux :

α :	facteur d'atténuation de l'onde
α :	paramètre d'ajustement empirique dans le modèle cinétique de la réaction cible
α_a :	polarisation électronique, polarisation atomique
α_d :	polarisation d'orientation ou dipolaire
α_i :	polarisation interfaciale ou de Maxwell-Wagner
α_t :	polarisabilité du milieu
χ_i :	fraction molaire d'une espèce i
δ :	angle de pertes
ΔT :	montée en température (entrée-interne) dans le réacteur (°C)
ΔT_{MO} :	élévation de température dans le volume de chauffage MO (°C)
ϵ_0 :	constante diélectrique dans le vide
ϵ^* :	constante diélectrique complexe
ϵ_s :	fraction volumique de solide dans le réacteur
ϵ' :	constante diélectrique
ϵ'' :	facteur de pertes
ϵ_∞ :	permittivité à hautes fréquences
ϵ_s :	permittivité statique
$\epsilon_{V,HS}$:	fraction de volume du « hot spot » par rapport au volume du mélange

Φ_R :	diamètre du réacteur (m)
η :	rendement énergétique d'une application MO
η :	viscosité d'un milieu
$\eta_{\text{ChauffageMO}}$:	efficacité du chauffage micro-ondes
λ :	longueur d'onde (cm) ou (m)
λ_g :	longueur d'onde guidée (cm)
λ_o :	longueur d'onde dans l'air ou longueur d'onde dans le guide (cm)
λ_m :	longueur d'onde dans le milieu (cm)
μ :	dipôle
μ^* :	susceptibilité magnétique
θ_{BO} :	rapport molaire alcool/acide
ρ :	densité du mélange réactionnel (g/cm ³)
ρ_{CAT} :	densité du catalyseur (g/cm ³)
γ :	constante de propagation du matériau
σ :	conductivité de la phase conductrice (S.m ⁻¹)
σ^2 :	variance
τ :	temps de relaxation
τ :	temps de passage dans le réacteur
ν :	viscosité cinématique du fluide (m ² .s ⁻¹)
ω :	fréquence angulaire = $2\pi f$

Abréviations

IR :	Infrarouge
DTS :	Distribution des temps de séjour
MO :	Micro-ondes
MAOS:	Synthèse Organique Assisté par Micro-ondes (de l'expression en anglais "Microwaves Assisted Organic Synthesis")
EM :	Electromagnétique

Annexes

- A. Réglementation européenne et française sur les applications micro-ondes**
- B. Tableaux de propriétés diélectriques de matériaux**
- C. Méthodes d'analyse chimique**
- D. Modèle NRTL et paramètres binaires pour la réaction cible**
- E. Plans du pilote micro-ondes**
- F. Etalonnage des instruments du pilote micro-ondes (optic !)**
- G. Protocole expérimental pour les tests chimiques sous MO**
- H. Protocole expérimental pour les tests chimiques sous chauffage électrique.**
- I. Conditions opératoires des tests chimiques sous MO**
- J. Traitement des données des tests chimiques**
- K. Fiche de sécurité du poste micro-ondes**

A. Réglementation européenne et française sur les applications micro-ondes

A.1. Réglementation vis-à-vis des télécommunications ⁽⁴⁷⁾

Le partage du spectre électromagnétique pour les télécommunications est spécifié par des normes qui peuvent évoluer suivant les régions mondiales. En Europe, c'est la norme EN 55011 qui s'applique. Le principe de cette norme est de délimiter les fréquences possibles pour lesquelles il n'y a pas de perturbation pour les télécommunications. Pour les micro-ondes, les fréquences de 2450, 5800 MHz sont valables dans le monde entier. Pour les applications industrielles, les tableaux à observer correspondent au groupe 2 et à la classe A.

norme européenne
norme française

NF EN 55011
Juillet 1991
Indice de classement : C 91-011

limites et méthodes de mesure des caractéristiques de perturbations radioélectriques des appareils industriels, scientifiques et médicaux (ISM) à fréquence radioélectrique

- E : Limits and methods of measurement of radio disturbance characteristics of industrial, scientific and medical (ISM) radio-frequency equipment
- D : Grenzwerte und Meßverfahren für Funkstörungen von industriellen, wissenschaftlichen und medizinischen Hochfrequenzgeräten (ISM Geräten)

Norme française homologuée par décision du Directeur Général de l'afnor le 28 juin 1991 pour prendre effet à compter du 28 juillet 1991.

correspondance Cette norme est identique à la norme européenne EN 55011 (mars 1991) basée sur la publication 11 du CISPR, avec des modifications communes.

analyse Cette norme fixe les limites et décrit les méthodes de mesure des perturbations radioélectriques conduites et rayonnées, dans la gamme de fréquence de 9 kHz à 400 GHz, pour les appareils industriels, scientifiques et médicaux (ISM).

descripteurs Matériel électrique, matériel à usage industriel, matériel médical, perturbation radioélectrique, mesurage, caractéristique, limite.

éditée et diffusée par l'Union technique de l'Electricité, cedex 64, 92052 Paris la défense - tél. : (1) 46 91 11 11.
diffusée également par l'association française de normalisation (afnor), tour europe, cédex 7 92049 Paris la défense -
tél. : (1) 42 91 55 55.

4. Classification des appareils ISM

Les appareils ISM doivent porter un marquage apposé par le constructeur, indiquant la classe et le groupe de l'appareil.

Note. — Voir l'annexe A pour des exemples de classification des appareils ISM.

4.1 Séparation en groupes

Appareils ISM du groupe 1: Le groupe 1 réunit tous les appareils ISM dans lesquels de l'énergie à fréquence radioélectrique couplée par conduction est produite ou utilisée intentionnellement parce qu'elle est nécessaire au fonctionnement interne de l'appareil proprement dit.

Appareils ISM du groupe 2: Le groupe 2 réunit tous les appareils ISM dans lesquels de l'énergie à fréquence radioélectrique est produite ou utilisée intentionnellement sous forme de rayonnement électromagnétique pour le traitement de la matière ainsi que les appareils à électro-érosion.

4.2 Division en classes

Les appareils de classe A sont les appareils prévus pour être utilisés dans tous les établissements autres que les locaux domestiques et autres que ceux qui sont connectés directement à un réseau de distribution d'électricité à basse tension alimentant des bâtiments à usage domestique.

Les appareils de classe A doivent respecter les limites de la classe A.

Notes 1. — L'utilisation d'appareils qui ne sont pas conformes aux limites de la classe A mais qui ne provoquent pas de dégradation inacceptable des services de radiocommunication peut être autorisée à titre individuel par l'administration nationale compétente.

2. — Bien que les limites de la classe A aient été établies pour les établissements industriels et commerciaux, les administrations peuvent autoriser, avec les mesures complémentaires nécessaires, l'installation et l'emploi d'appareils ISM de classe A dans un local domestique ou dans un établissement connecté directement aux réseaux de distribution d'électricité à usage domestique.

Les appareils de classe B sont les appareils prévus pour être utilisés dans les locaux domestiques et dans les établissements raccordés directement à un réseau de distribution d'électricité à basse tension alimentant des bâtiments à usage domestique.

Les appareils de classe B doivent respecter les limites de la Classe B.

Tableau IIA
Limites des tensions perturbatrices aux bornes du réseau
pour les appareils de classe A mesurés sur un emplacement d'essai

Limites pour les appareils de classe A dB(μ V)				
Bande de fréquences MHz	Groupe 1		Groupe 2*	
	En quasi-crête	En valeur moyenne	En quasi-crête	En valeur moyenne
0,15 - 0,50	79	66	100	90
0,50 - 5	73	60	86	76
5 - 30	73	60	90 Décroissant avec le logarithme de la fréquence jusqu'à 70	80 Décroissant avec le logarithme de la fréquence jusqu'à 60

* Les limites de tension perturbatrice aux bornes du réseau pour les appareils du Groupe 2 de classe A qui exigent des courants supérieurs à 100 A sont à l'étude.

Note. — Il y a lieu de prendre les précautions nécessaires pour se conformer aux prescriptions concernant les courants de fuite.

Tableau V
Limites du rayonnement électromagnétique perturbateur pour les appareils du Groupe 2, classe A

Bande de fréquences MHz	Mesuré à une distance de 30 m	
	A partir du mur extérieur du bâtiment dans lequel se trouve l'appareil dB(μ V/m)	Sur un emplacement d'essai dB(μ V/m)
0,15 - 0,49	75	85
0,49 - 1,705	65	75
1,705 - 2,194	70	80
2,194 - 3,95	65	75
3,95 - 20	50	60
20 - 30	40	50
30 - 47	48	58
47 - 68	30	40
68 - 80,872	43	53
80,872 - 81,848	58	68
81,848 - 87	43	53
87 - 134,786	40	50
134,786 - 136,414	50	60
136,414 - 156	40	50
156 - 174	54	64
174 - 188,7	30	40
188,7 - 190,979	40	50
190,979 - 230	30	40
230 - 400	40	50
400 - 470	43	53
470 - 1000	40	50

A.2. Réglementation vis-à-vis de l'utilisateur ⁽⁴⁷⁾

L'utilisation des ondes électromagnétiques impose des conditions d'utilisation strictes concernant la sécurité des personnes et des matériels. La norme qui régleme en Europe « l'exposition humaine aux champs électromagnétiques HF (10 KHz à 300 GHz) » est la norme EN 50166. En micro-ondes, le niveau est de 5 mW/cm², mesurés à 5 cm, à 2450 MHz.

normalisation
française

C 18-610
Novembre 1995

ENV 50166-2

Indice de classement : C 18-610

Exposition humaine aux champs électromagnétiques hautes fréquences (10 kHz à 300 GHz)

E : Human exposure to electromagnetic fields high frequency
(10 kHz to 300 GHz).

D : Gefährdung des Menschen durch elektromagnetische Hochfrequenzfelder
mit Frequenzen von 10 kHz bis 300 GHz.

Norme expérimentale publiée par l'Union technique de l'Electricité.
Les observations doivent être adressées à l'UTE avant le 1^{er} avril 1997 avec
copie à l'afnor.

Correspondance Ce document est la recopie de l'ENV 50166-2.

Analyse Le présent document traite de l'exposition des personnes aux champs et rayonnements électromagnétiques de fréquences comprises entre 10 kHz et 300 GHz.

Descripteurs Champ électromagnétique, haute fréquence, exposition, valeur maximum, mesurage, calcul, effet physiologique, corps humain, protection de la personne, sécurité du travail.

éditée et diffusée par l'Union technique de l'Electricité - Immeuble Lavoisier - 92052 Paris la défense cedex - tél (1) 46 91 11 11,
diffusée également par l'association française de normalisation (afnor) tour europe, cedex 7, 92049 Paris la défense - tél (1) 42 91 55 55

Ets Busson, impr., 93218 La Plaine St-Denis

 1995 - Reproduction interdite

2* tirage 95-12

4.2.1.2 Niveaux de référence dérivés

Intensités de champ, densités de puissance et densités d'énergie

Les niveaux de référence suivants pour les intensités de champ et les densités de puissance sont valables en l'absence de personnes dans les champs. Pour un temps d'exposition ≥ 6 minutes, les valeurs du tableau 2 sont applicables.

Tableau 2 : Niveaux de référence d'exposition continue d'intensités de champ et de densités de puissance (f en MHz)

Fréquence (MHz)	Valeur efficace intensité de champ électrique (V/m)	Valeur efficace intensité de champ magnétique (A/m)	Densité de puissance équivalente onde plane (W/m ²)
0,01 - 0,038	1000 ^(a)	42 ^(a)	
0,038 - 0,61	1000 ^(a)	1,6/f ^(a)	
0,61 - 10	614/f	1,6/f	
10 - 400	61,4	0,16	10
400 - 2000	3,07.f ^{1/2}	8,14.10 ⁻³ .f ^{1/2}	f/40
2000 - 150000	137	0,364	50
150000 - 300000	0,354.f ^{1/2}	9,4.10 ⁻⁴ .f ^{1/2}	3,334.10 ⁻⁴ .f

(a) Valeurs de référence d'exposition respectivement pour E ou H. L'exposition aux deux composantes de champs (E,H) d'une source unique devrait être assimilée à une exposition aux rayonnements simultanés de deux sources indépendantes.

Des parties du corps humain peuvent être exposées à des intensités de champ plus élevées si les restrictions de base du paragraphe 4.2.1.1 sont respectées.

Pour satisfaire aux restrictions de base en ce qui concerne l'absorption spécifique de crête due à des impulsions d'une durée $\leq 30 \mu\text{s}$, la valeur limite dérivée de densité de puissance est fixée à 0,1 J/m².

Pour les expositions à court terme, les niveaux de référence peuvent être assouplis selon les relations suivantes :

a) Fréquences supérieures à 610 kHz(E) / 38 kHz(H) et temps d'exposition inférieur à 6 minutes :

$$\sum_i (E_i^2 \cdot t_i) \leq (6 \cdot L_{E,i}^2) [(V/m)^2 \cdot \text{min}] \quad \sum_i (H_i^2 \cdot t_i) \leq (6 \cdot L_{H,i}^2) [(A/m)^2 \cdot \text{min}]$$

$$\sum_i (S_i^2 \cdot t_i) \leq (6 \cdot L_{S,i}^2) [(W/m^2) \cdot \text{min}]$$

b) Fréquences jusqu'à 610 kHz(E) / 38 kHz(H) et un temps d'exposition inférieur à 100 ms :

$$\sum_i (E_i \cdot t_i) \leq 0,1 \cdot L_{E,i} [(V/m) \cdot s] \quad \sum_i (H_i \cdot t_i) \leq 0,1 \cdot L_{H,i} [(A/m) \cdot s]$$

où :

E_i est l'intensité de champ électrique efficace lors de ième exposition, en V/m

H_i est l'intensité de champ magnétique efficace lors de ième exposition, en A/m

S_i est la densité de puissance surfacique lors de ième exposition

L_{E,i}, L_{H,i}, L_{S,i} sont les niveaux de référence de champ électrique, de champ magnétique et de densité de puissance surfacique équivalente pour un temps d'exposition ≥ 6 min donné au tableau 2 et t_i est la durée de ième exposition en minutes ou secondes suivant le cas.

B. Base de données des propriétés diélectriques de composés chimiques

En plus de celles présentées précédemment (section 1.1.3), nous listons ici des données disponibles dans la littérature concernant les propriétés diélectriques de certains composés chimiques. Nous notons dans certains cas des différences dans les valeurs des propriétés rapportées par différents auteurs pour un même composé sous les mêmes conditions de température et fréquence. Dans certains tableaux nous montrons aussi les valeurs des moments dipolaires et des constantes de relaxation.

<i>Solvent</i>	<i>Frequency</i>					
	$3 \times 10^8 \text{ Hz}$		$3 \times 10^9 \text{ Hz}$		$1 \times 10^{10} \text{ Hz}$	
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
Water	77.5	1.2	76.7	12.0	55.0	29.7
0.1 M NaCl	76	59	75.5	18.1	54	30
Heptane	1.97		1.97	2×10^{-4}	1.97	3×10^{-3}
Methanol	30.9	2.5	23.9	15.3	8.9	7.2
Ethanol	22.3	6.0	6.5	1.6	1.7	0.11
n-Propanol	16.0	6.7	3.7	2.5	2.3	0.20
n-Butanol	11.5	6.3	3.5	1.6	0.2	
Ethylene glycol	39	6.2	12	12	7	5.5
Carbon tetrachloride	2.2		2.2	9×10^{-4}	2.2	3×10^{-3}

Tableau Annexe 1. Propriétés diélectriques de solvants typiques en fonction de la fréquence.⁽⁷⁴⁾

Solvent	Dielectric constant (ϵ_s) ^a	Loss tangent ($\tan \delta$) ^b
Hexane	1.9	
Benzene	2.3	
Carbon tetrachloride	2.2	
Chloroform	4.8	
Acetic acid	6.1	0.091
Ethyl acetate	6.2	0.174
THF	7.6	0.059
Methylene chloride	9.1	0.047
Acetone	20.6	0.042
Ethanol	24.6	0.054
Methanol	32.7	0.941
Acetonitrile	36	0.659
Dimethylformamide	36.7	0.062
DMSO	47	0.161
Formic acid	58	0.722
Water	80.4	0.123

^a The dielectric constant, ϵ_s , equals the relative permittivity, ϵ' , at room temperature and under the influence of a static electric field.

^b Values determined at 2.45 GHz and room temperature.

Tableau Annexe 2. Propriétés diélectriques de solvants utilisés en synthèse organique.⁽⁶⁷⁾

Compound	Relaxation time τ /ps	Dipole moment Debye	Viscosity millipoise	Loss tangent at 2.45 GHz
H ₂ O ^a	9.04	1.84	10.1	0.123
MeOH	51.5	1.70	5.45	0.659
EtOH	170	1.69	10.8	0.941
Propan-1-ol	332	1.68	20	0.757
Propan-2-ol	237	1.66	17.7	0.799
Butan-1-ol	538	1.66	22.7	0.571
Butan-2-ol	562			0.447
2-Methylpropan-1-ol	644			0.522
Pentan-1-ol	792	1.80	33.5	0.427
Hexan-1-ol	976	1.67		0.344
Pent-4-en-1-ol	322			0.669
Pent-3-en-2-ol	169			0.720
3-Methyl but-2-en-1-ol	170			0.846
<i>trans</i> -Hex-2-en-1-ol	277			0.571
Benzyl alcohol	188			0.667

^a 1.84 refers to the dipole moment in the vapour phase—in the liquid state it is appreciably higher (ca. 2.5 D).

Tableau Annexe 3. Temps de relaxation à 20°C et propriétés diélectriques d'alcools aliphatiques et de l'eau. ⁽³⁴⁾

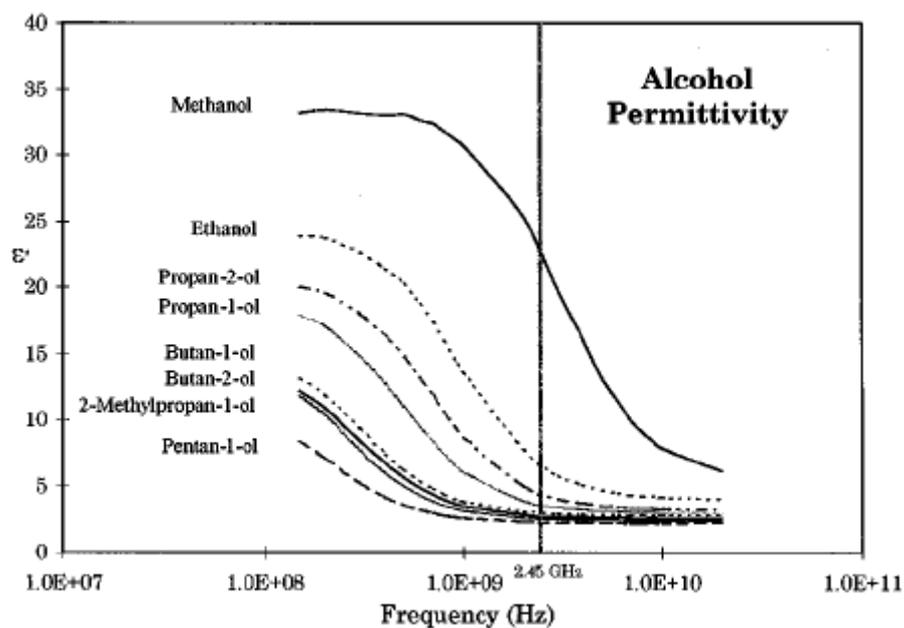


Figure Annexe 1. Spectre diélectrique pour l'eau et pour des alcools en fonction de la fréquence (ϵ'). ⁽³⁴⁾

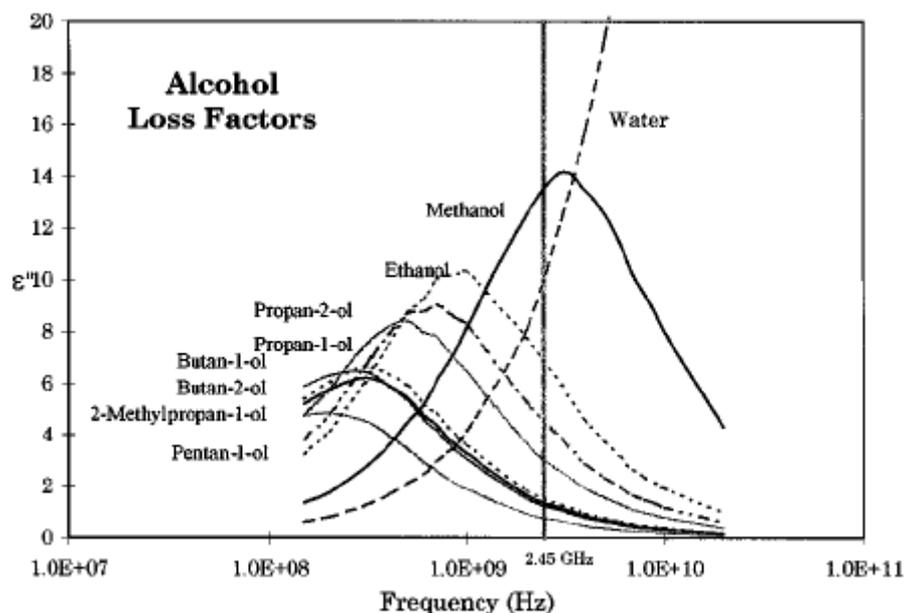


Figure Annexe 2. Spectre diélectrique pour l'eau et pour des alcools en fonction de la fréquence (ϵ'').⁽³⁴⁾

Compound	Relaxation time, τ /ps	Loss tangent at 2.45 GHz	Dipole moment Debye
Chlorobenzene	12.9	0.101	1.69
Bromobenzene	18.0	0.138	1.70
Iodobenzene	27.3	0.157	1.70
Nitrobenzene	43.7	0.589	4.22
Benzonitrile	33.5	0.459	4.68
Benzaldehyde	25.8	0.337	2.84

Tableau Annexe 4. Temps de relaxation et propriétés diélectriques de composés aromatiques simples.⁽³⁴⁾

	ϵ_s	Relaxation time/ps
<i>p</i> -Methoxy	7.2	25.4
<i>o</i> -Methoxy	7.2	28.1 and 105
<i>m</i> -Methoxy	7.4	29.2

Tableau Annexe 5. Temps de relaxation et propriétés diélectriques de trois méthoxybenzylamines.⁽³⁴⁾

Compound	Relaxation time, τ /ps	Loss tangent at 2.45 GHz
Nitriles		
CH ₃ CN	4.47 (20 °C)	0.062
	3.21 (25 °C)	0.052
	3.4 (25 °C)	0.049
CH ₂ =CHCN	5.91 (20 °C)	0.082
CH ₃ CH=CHCN	10.8 (20 °C)	0.149
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CN	8.9 (25 °C)	0.119
(CH ₃) ₂ CHCN	7.92 (20 °C)	0.107
CH ₃ (CH ₂) ₃ CN	12.9 (20 °C)	0.167
	13.0 (25 °C)	0.172
CH ₃ (CH ₂) ₄ CN	17.4 (25 °C)	0.215
CH ₃ (CH ₂) ₆ CN	31.4 (25 °C)	0.343
CH ₃ (CH ₂) ₈ CN	67.5 (25 °C)	0.527
CH ₃ (CH ₂) ₉ CN	64.6 (25 °C)	0.500
PhCN	33.5 (20 °C)	0.459
Esters		
CH ₃ CO ₂ Et	4.41 (20 °C)	0.059
	3.66 (40 °C)	
CH ₃ CO ₂ C ₁₆ H ₃₁	13.3 (35 °C)	
C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ C ₁₀ H ₂₁	30.8 (40 °C)	
Acids		
HCO ₂ H	76.7 (25 °C)	0.722
CH ₃ CO ₂ H	177.4 (25 °C)	0.174
Ketones		
CH ₃ COCH ₃	3.54 (20 °C)	0.054
	3.22 (20 °C)	0.045
	3.40 (25 °C)	0.045
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	5.90 (20 °C)	0.079
(CH ₃) ₂ CHCOCH ₂ CH ₃	11.3 (20 °C)	0.143
Chlorinated hydrocarbons		
CHCl ₃	8.94 (20 °C)	0.091
	7.20 (25 °C)	0.058
CH ₂ Cl ₂	3.12 (20 °C)	0.042
	2.07 (20 °C)	0.027
CH ₂ ClCH ₂ Cl	11.14 (20 °C)	0.127
CHCl ₂ CH ₂ Cl	15.18 (20 °C)	0.181
CH ₃ CCl ₃	5.9 (20 °C)	
(CH ₃) ₂ CCl ₂	6.4 (20 °C)	
(CH ₃) ₃ CCl	4.8 (20 °C)	
(CH ₃) ₃ CBr	6.7 (20 °C)	
thf, C ₄ H ₈ O	3.49 (20 °C)	0.047
	4.0 (25 °C)	0.030
CH ₃ NO ₂	4.51 (20 °C)	0.064
HCONH ₂	37.3 (25 °C)	0.561
	38.3 (25 °C)	0.524
HCONH(CH ₃)	128 (25 °C)	
	122.9 (25 °C)	1.610
HCON(CH ₃) ₂	13.05 (20 °C)	0.161
	10.2 (25 °C)	0.142
(CH ₃) ₂ SO	20.5 (25 °C)	0.825
	23.1 (25 °C)	

Tableau Annexe 6. Temps de relaxation et tangente de l'angle de pertes de quelques nitriles, esters, acides carboxyliques, cétones et chlorohydrocarbures. ⁽³⁴⁾

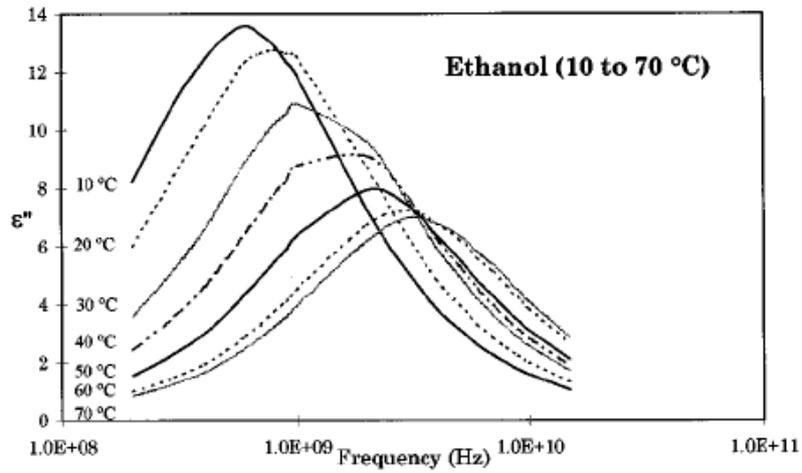


Figure Annexe 3. Variation des propriétés diélectriques de l'éthanol en fonction de la température et de la fréquence.⁽³⁴⁾

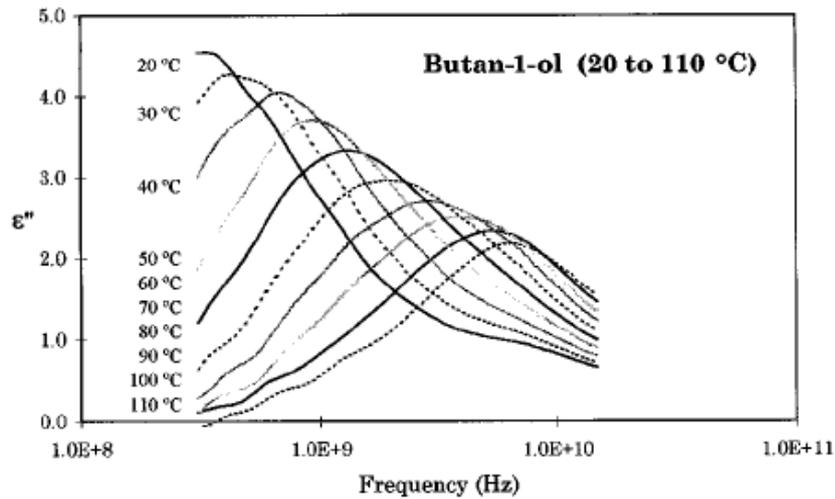


Figure Annexe 4. Variation des propriétés diélectriques du méthanol en fonction de la température et de la fréquence.⁽³⁴⁾

$T/^{\circ}\text{C}$	Ethanol				Butan-1-ol			
	\hat{f} GHz	ϵ'	ϵ''	τ/ps	\hat{f} GHz	ϵ'	ϵ''	τ/ps
10	0.59	7.05	5.81	269.8		4.22	1.16	
20	0.80	7.49	6.46	199.0	0.38	3.52	1.45	419.0
30	1.19	8.05	7.06	133.8	0.43	3.55	1.80	370.2
40	1.53	8.95	7.39	104.0	0.69	3.71	2.22	230.8
50	2.03	10.11	7.28	78.4	0.93	4.04	2.63	171.1
60	2.88	11.15	6.76	55.2	1.32	4.47	2.88	120.6
70	3.26	11.71	6.35	48.8	1.97	5.03	2.92	80.8
80					2.81	5.50	2.67	56.6
90					3.90	5.75	2.28	40.8
100					5.35	5.83	1.77	29.8
110					6.50	5.73	1.33	24.4

Tableau Annexe 7. Temps et fréquences de relaxation de l'éthanol et du butanol à 2,45 GHz en fonction de la température.⁽³⁴⁾

$T/^{\circ}\text{C}$	τ/ps	Propanol		Methanol		τ/ps
		ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	
-20		6.33	1.34	14.75	12.59	133.6
-10		6.94	1.65	17.85	14.25	109.0
0	884	6.97	2.08	20.90	16.46	96.4
10	548	6.87	2.59	22.63	15.32	62.6
20	442	7.94	3.41	20.06	11.77	52.0
30		17.97	11.01	24.49	12.52	40.8
40				24.19	10.43	34.4
50				23.95	8.62	28.8
60				19.42	6.10	26.6

Tableau Annexe 8. Temps de relaxation et propriétés diélectriques du propanol et du méthanol à 2,45 GHz en fonction de la température. ⁽³⁴⁾

Compound	Relaxation time τ/ps	Loss tangent at 2.45 GHz
Ethanol	170	1.26
Ethyleneglycol	112.87	1.35
	104.6 (25 °C)	1.17
1,3-Propanediol	340 (25 °C)	1.30
1,4-Butanediol	760	0.783
1,5-pentanediol	1150	0.456
1,7-Heptanediol	1950	0.206
2-Methoxyethanol	33.55	0.410
	23.7 (35 °C)	0.282
2-Ethoxyethanol	31.6 (35 °C)	0.301
2-Butoxyethanol	36.6 (35 °C)	0.276
Glycerol	1215.6	0.651
Di(ethylene glycol) methyl ether	26.1 (35 °C)	0.310
Di(ethylene glycol) ethyl ether	35.5 (35 °C)	0.325
Di(ethylene glycol) butyl ether	43.6 (35 °C)	0.303

Tableau Annexe 9. Temps de relaxation et propriétés diélectriques de glycols. ⁽³⁴⁾

Frequency	Water			Methanol			Hexan-1-ol			Glycerol			Nitrobenzene		
	ϵ'	ϵ''	Tan δ	ϵ'	ϵ''	Tan δ									
13.56 MHz	78.3	0.10	0.001	35.1	0.40	0.011	8.00	0.70	0.088	42.5	3.70	0.087	35.1	0.20	0.006
27.12 MHz	78.4	0.10	0.001	35.0	0.50	0.014	9.30	0.90	0.097	42.1	8.30	0.197	35.2	0.40	0.011
433.9 MHz	78.5	1.70	0.022	34.2	4.44	0.130	5.16	3.62	0.702	11.4	9.87	0.866	35.3	3.98	0.113
900 MHz	78.6	3.51	0.045	32.1	8.49	0.265	3.96	2.25	0.568	8.41	6.39	0.759	33.7	7.73	0.229
2.45 GHz	77.4	9.48	0.122	21.9	14.6	0.665	3.43	1.17	0.341	6.33	3.42	0.540	25.2	14.7	0.584

Tableau Annexe 10. Valeurs des propriétés diélectriques de quelques solvants selon la fréquence. ⁽³⁴⁾

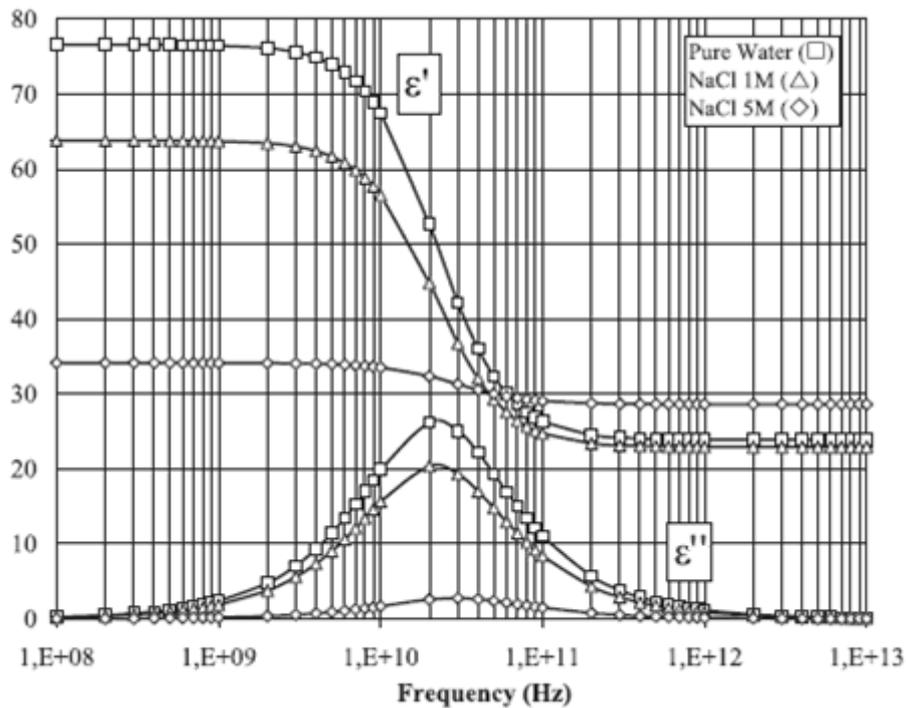


Figure Annexe 5. Influence de la concentration de NaCl dans la variation de ϵ et ϵ'' de l'eau selon la fréquence. ⁽¹⁰⁴⁾

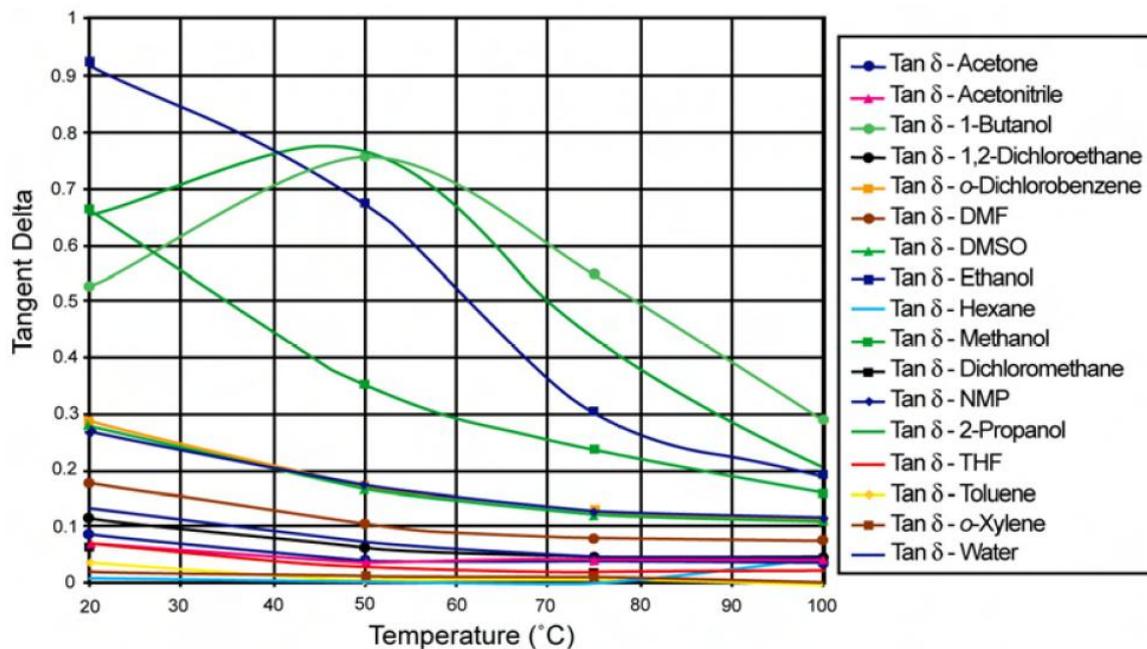


Figure Annexe 6. Tangente delta de solvants en fonction de la température à 2.45 GHz. ⁽⁴²⁾

C. Méthodes d'analyse chimique

Pour l'analyse d'échantillons des tests d'estérification nous avons employé la chromatographie en phase gaz. L'appareil utilisé est un chromatographe avec détecteur à ionisation de flamme (FID) HP 5890 Series II. Il est équipé d'une colonne HP-Pona de 50 m de long pour un diamètre de 0,2 mm. Le film de Silice a une épaisseur de 0,5 μm . La méthode d'analyse employée est schématisée *Figure Annexe 8* à *Figure Annexe 10*. Les résultats des analyses sont stockés dans un ordinateur équipé du logiciel Chemstation qui donne le chromatogramme et réalise l'intégration des pics. De plus, des analyses réalisées précédemment ont permis de connaître les temps de rétention de différentes molécules et de vérifier la pureté des espèces chimiques employées. Des courbes d'étalonnage ont été établies pour la fraction molaire du composé en fonction du rapport d'aires : aire du pic du composé/aire du pic de l'étalon interne.

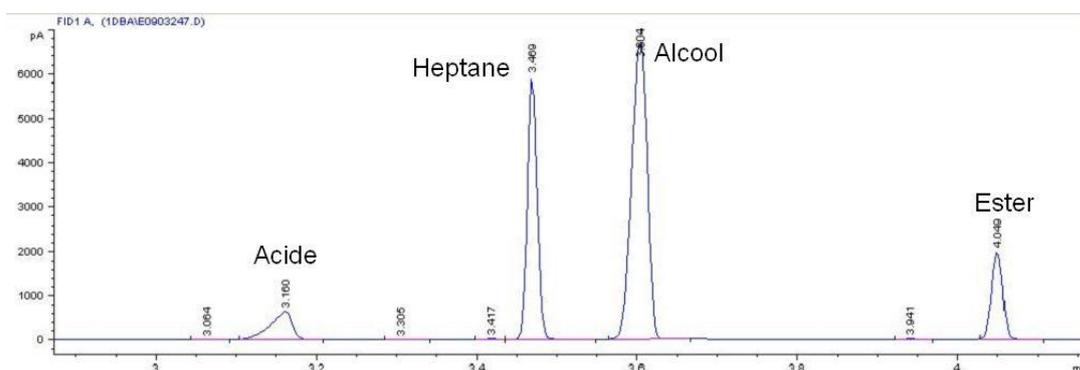


Figure Annexe 7. Chromatogramme typiquement obtenu pour les espèces réactionnelles et l'étalon interne.

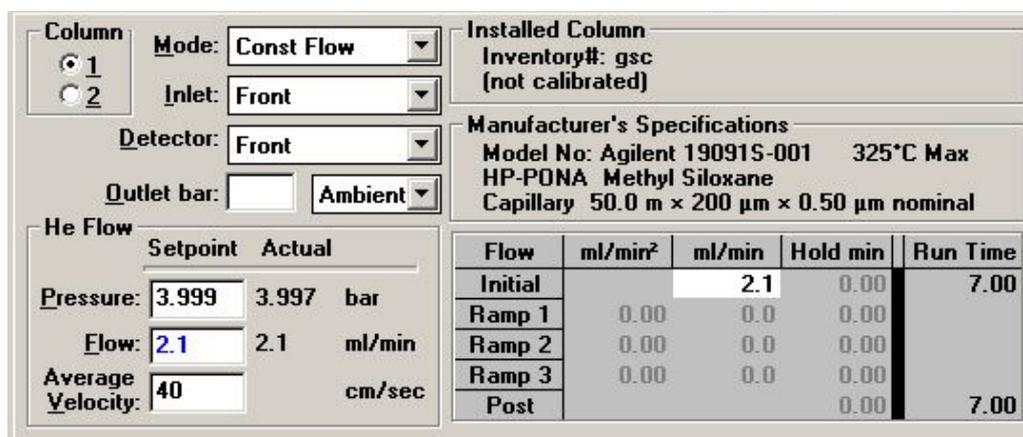


Figure Annexe 8. Conditions d'analyse et description de la colonne chromatographique.

Oven
 On Setpoint °C: 80
 Actual °C: 80

Oven Configuration
 Maximum °C: 320
 Equilibration min: 2.00

Oven Ramp	°C/min	Next °C	Hold min	Run Time
Initial		80	1.00	1.00
Ramp 1	20.00	180	1.00	7.00
Ramp 2	0.00	230	2.00	
Ramp 3	0.00	0	0.00	
Ramp 4	0.00	0	0.00	
Ramp 5	0.00	0	0.00	
Ramp 6	0.00	0	0.00	
Post Run		50	0.00	7.00

Cryo Configuration
 Cryo On
 Quick Cooling On
 25 °C, Ambient
 Timeout Detection On
 120 min
 Fault Detection On

Figure Annexe 9. Conditions opératoires du four du chromatographe.

Front: EPC Split-Splitless Inlet
 Mode: Split Gas: He

On	Actual	Setpoint
<input checked="" type="checkbox"/> Heater, °C	250	250
<input checked="" type="checkbox"/> Pressure, bar	3.997	3.997
<input checked="" type="checkbox"/> Total Flow, mL/min	19.4	217

Split Ratio: 100 : 1 Split Flow: 212 mL/min
 GasSaver: 15.0 mL/min 1.00 min

Front: FID Detector
 On Actual Setpoint

<input checked="" type="checkbox"/> Heater, °C	250	250
<input checked="" type="checkbox"/> H2 Flow, mL/min	40.0	40.0
<input checked="" type="checkbox"/> Air Flow, mL/min	400	400
<input checked="" type="checkbox"/> Makeup Flow: He	25.0	25.0
<input type="checkbox"/> Const Col + Makeup, mL/min:		25.0
<input checked="" type="checkbox"/> Flame	On	
<input checked="" type="checkbox"/> Electrometer	Beignite	

Figure Annexe 10. Conditions opératoires de l'entrée en colonne et du détecteur FID du chromatographe.

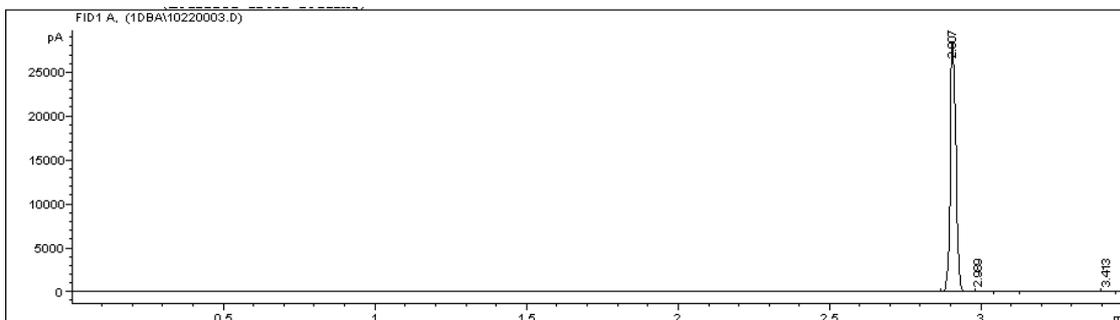


Figure Annexe 11. Vérification de la pureté de l'acide acétique.

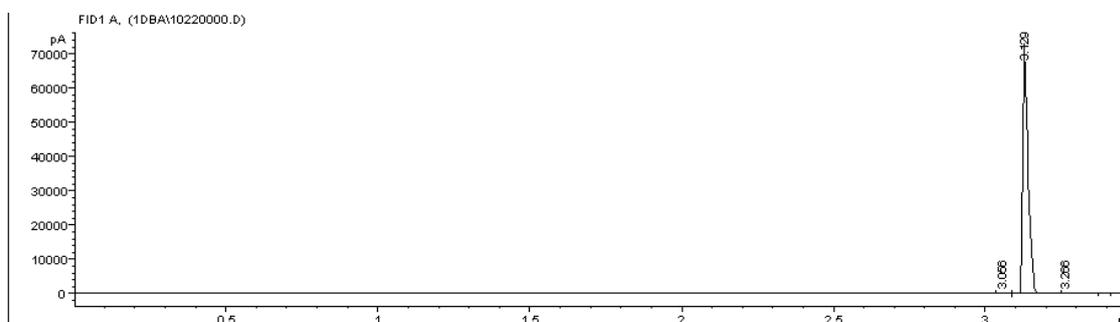


Figure Annexe 12. Vérification de la pureté du pentanol.

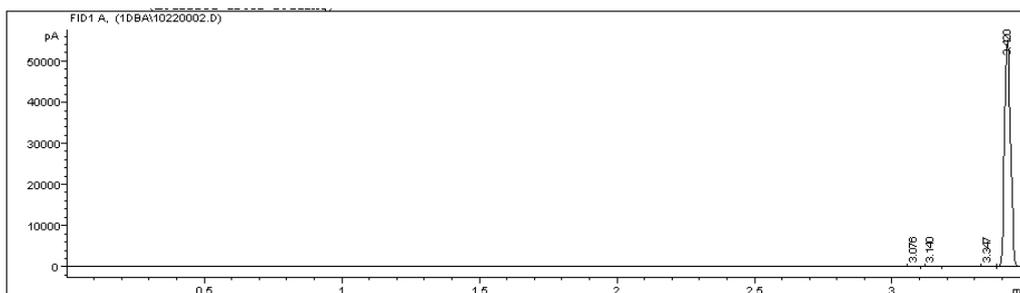


Figure Annexe 13. Vérification de la pureté de l'acétate de pentyle.

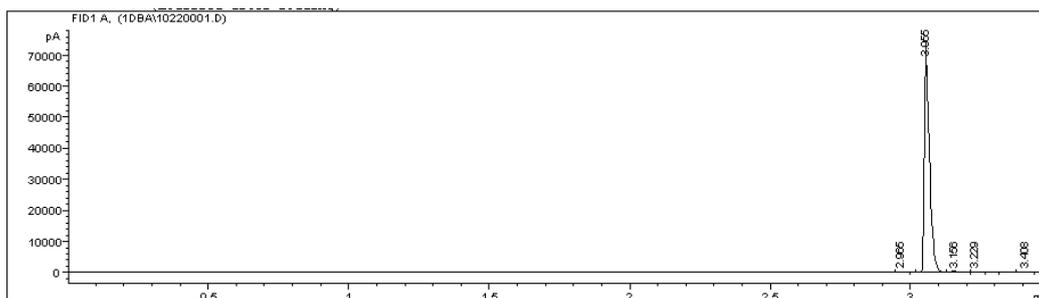


Figure Annexe 14. Vérification de la pureté de l'heptane.

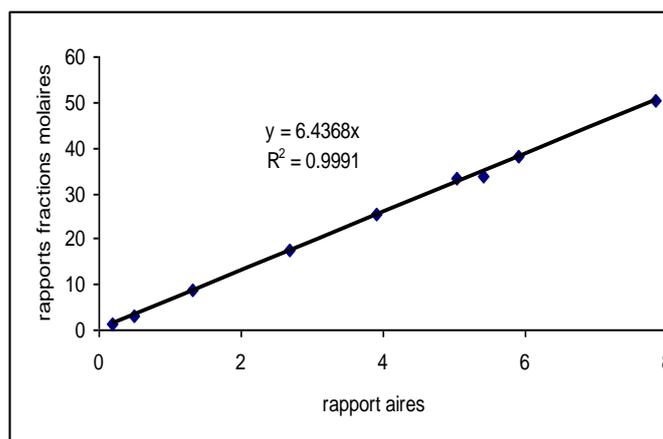


Figure Annexe 15. Courbe d'étalonnage de l'acide acétique.

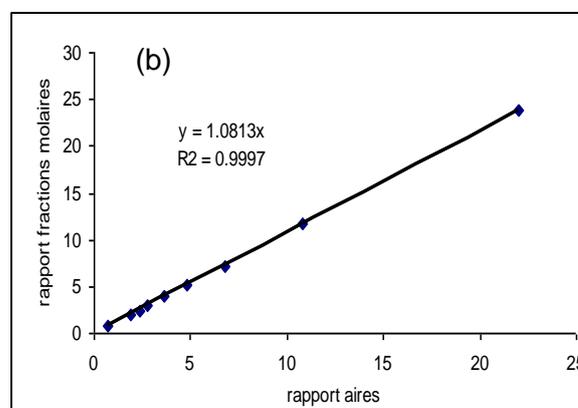
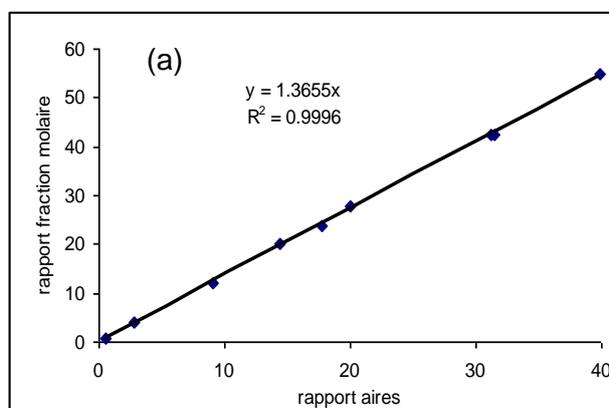


Figure Annexe 16. Courbes d'étalonnage du pentanol (a) et de l'acétate de pentyle (b).

D. Modèle NRTL et paramètres binaires pour la réaction cible

Pour la réaction d'estérification de l'acide acétique avec le pentanol catalysée par la résine acide d'échange ionique, Dowex, le modèle cinétique proposée par Lee et al (Lee2000) comporte le calcul des activités des espèces.

Pour une réaction qui a lieu en phase liquide, l'activité d'une espèce i en solution peut être calculée selon ⁽¹⁰⁰⁾ :

$$a_i = \gamma_i \chi_i \frac{f_i}{f_i^o} \quad (\text{Eq. 0-1})$$

Où : γ_i = coefficient d'activité de l'espèce i

χ_i = fraction molaire de l'espèce i

f_i = fugacité de l'espèce i à la température et à la pression du système

f_i^o = fugacité de l'espèce i à la température u système et à la pression de 1 bar

Les fugacités des liquides sont des fonctions faibles de la pression. Alors, la relation f_i/f_i^o peut être prise comme l'unité et nous calculons alors l'activité ainsi ⁽¹⁰⁰⁾ :

$$a_i = \gamma_i \chi_i \quad (\text{Eq. 0-2})$$

Pour le calcul des coefficients d'activité des espèces purs, γ_i , nous employons la méthode NRTL (Renon et Prausnitz), décrite par ^(111, 94) :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} \chi_j}{\sum_{j=1}^N G_{ji} \chi_j} + \sum_{j=1}^N \frac{G_{ji} \chi_j}{\sum_{k=1}^N G_{kj} \chi_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N \tau_{kj} G_{kj} \chi_k}{\sum_{k=1}^N G_{kj} \chi_k} \right) \quad (\text{Eq. 0-3})$$

avec ⁽⁶⁴⁾ :

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \\ \tau_{ij} &= A_{ij}/T, \quad \tau_{ji} = A_{ji}/T, \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 0-4})$$

Où : A_{ij} = paramètre binaire pour le couple d'espèces i-j
 α_{ij} = facteur non-aléatoire pour le couple d'espèces i-j

Les paramètres A_{ij} et α_{ij} pour le système acide acétique/pentanol/acétate de pentyle/eau ont été publiés par Lee et Liang ⁽⁶³⁾ :

(i, j)	A_{ij} (K)	A_{ji} (K)	α_{ij}
(1, 2)	-51.55	117.13	0.47
(1, 3)	-8.82	58.55	0.47
(1, 4)	80.90	3.01	0.47
(2, 3)	-112.18	238.68	0.3
(2, 4)	13.62	627.91	0.3
(3, 4)	24.51	377.02	0.2

Tableau Annexe 11. paramètre binaires du modèle NRTL pour l'acide acétique (1) / le pentanol (2) / acétate de pentyle (3) / eau (4) . ⁽⁶³⁾

E. Plans et photographies du pilote micro-ondes

CONFIDENTIEL

F. Etalonnage des instruments du pilote micro-ondes

L'étalonnage de la fibre optique a été fourni par le fabricant :



Calibration Certificate

Certificate No.1402

S/N: RFX125A

Calibration date: October 24, 2007

Operator: A. Côté

Signature: 

Calibration Equipment:

Primary reference sensor: Ametek ATC-157A		S/N 529918-00239	
Primary reference sensor: Ametek CTC-320A		S/N 537391-00494	
Calibration reference sensors (if applicable):			
Channel 1	Channel 2	Channel 3	Channel 4
T1 3924	T1 4448	T1	T1

Calibration Traceability and Procedure:

Calibration traceability: According to ITS 90, NIST

Calibration Conditions:

Calibration point: Bottom of well
Calibration uncertainty: Less than $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ (from 0 to $+200^{\circ}\text{C}$)
Less than $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ (below 0 and above $+200^{\circ}\text{C}$)

Calibration Results:

(These are test results, not a specification)

Temperature Set Value ($^{\circ}\text{C}$)	Channel #	Temperature Read Value ($^{\circ}\text{C}$)	Deviation
-40	1	-39.8	0.2
	2	-40.0	0.0
	3		
	4		
0	1	0.1	0.1
	2	0.1	0.1
	3		
	4		
50	1	50.0	0.0
	2	50.1	0.1
	3		
	4		
+100	1	100.1	0.1
	2	99.9	0.1
	3		
	4		
+150	1	150.2	0.2
	2	149.8	0.2
	3		
	4		
+200	1	199.9	0.1
	2	200.3	0.3
	3		
	4		

Figure Annexe 17. Certificat d'étalonnage du capteur de température optique.

Nous avons réalisé des tests d'étalonnage des thermocouples métalliques du type K utilisées dans le pilote. Les droites d'étalonnage des températures en fonction de la température mesurée par la fibre optique ont été intégrées dans le programme d'acquisition des données du pilote micro-ondes. Un test de validation (*Figure Annexe 18*) a montré le bon accord entre les mesures de températures dans le pilote qui inclut la température à l'intérieur du réacteur mesurée par la fibre optique (T opt), la température en entrée (T in) en en sortie (T out) du réacteur, ainsi que la température en sortie de l'échangeur de chaleur (T ech) :

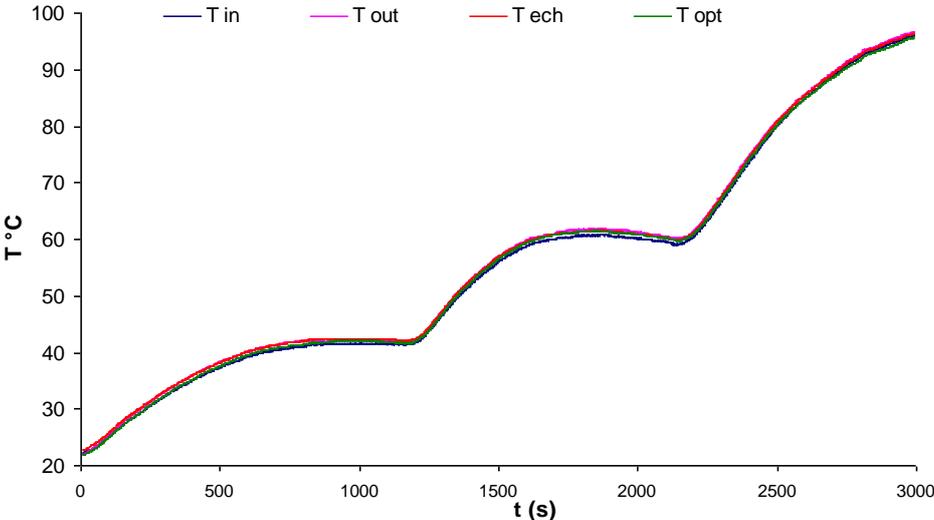


Figure Annexe 18. Validation de l'étalonnage des mesures de température dans le pilote micro-ondes.

Les résultats des étalonnages des puissances dans le pilote micro-ondes sont présentés ci-dessus :

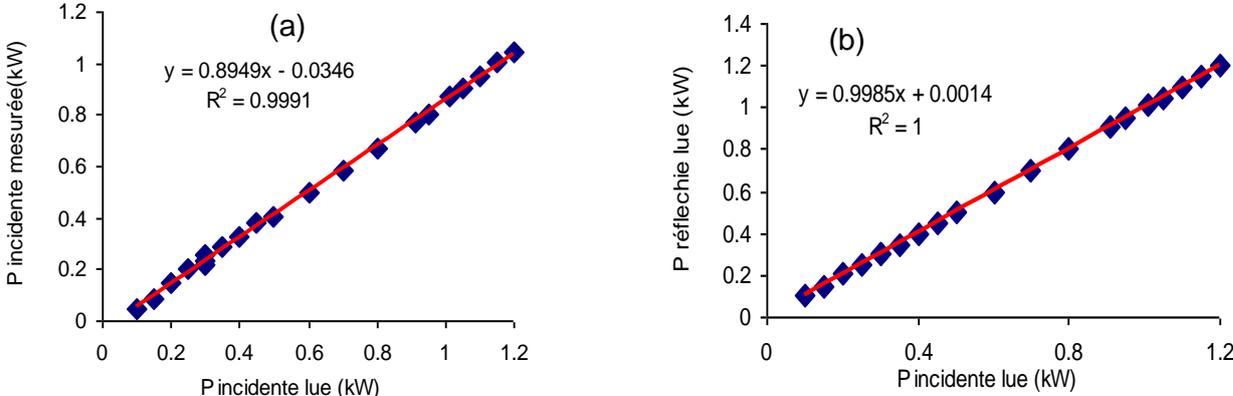


Figure Annexe 19. Courbes d'étalonnage des puissances dans l'applicateur micro-ondes : (a) puissance incidente lue Vs puissance incidente mesurée ; (b) puissance incidente lue Vs puissance réfléchie lue.

G. Protocole expérimental pour les tests chimiques sous MO

G.1. Opération en continu

- **Préparation du mélange réactionnelle :**

- ✓ On fixe les concentrations de départ (fractions molaires, fractions massiques).
- ✓ On calcule les masses des composés à prendre afin d'avoir une quantité suffisante de liquide pour réaliser une expérience aussi longue que nécessaire (5 - 2 L de liquide).
- ✓ On mesure la quantité calculée de chaque composé. Les produits sont versés et pesés dans un jerrycan de 5 litres (ou de 2 litres, selon les besoins) qui est aussi utilisé comme réservoir pour le mélange d'alimentation. Les masses sont mesurées avec une balance digitale KERN de 0.1 g de précision.
- ✓ On prend un échantillon du mélange réactionnel afin de vérifier la méthode analytique employée (chromatographie gazeuse).

- **Remplissage partiel du réacteur :**

- ✓ On pompe le mélange réactionnel pour remplir le réacteur d'environ 5/6 de son volume total afin de laisser la place pour le catalyseur à introduire. Le guide d'ondes avec piston étant enlevé, nous pouvons visualiser le remplissage du réacteur.

- **Charge du catalyseur :**

- ✓ En ajoutant du catalyseur dans une seringue de 12 ml (en PP et PE), on mesure la masse de Dowex souhaitée avec une balance digitale Mettler AE 200 (précision de 0.0001 g). La seringue est munie d'un tuyau en téflon (à la place de l'aiguille) d'une longueur de 9 cm, un diamètre externe de 3 mm et interne de 2.82 mm.
- ✓ Le catalyseur est chargé dans le réacteur via une entrée « libre » sur le couvercle supérieur du réacteur. On passe le tuyau en téflon de la seringue à travers l'entrée « libre » du réacteur et on extrait avec la seringue assez de liquide pour mouiller le catalyseur. Ensuite, on fait couler le mélange catalyseur-liquide dans le réacteur, en

extrayant du liquide autant de fois qu'il le faille, afin de d'injecter tout le solide dans le réacteur.

- ✓ On ferme l'entrée « libre » sur le couvercle supérieur du réacteur avec un bouchon métallique.

- **Démarrage de l'agitation** : Sur le moteur d'agitation, on fixe la vitesse d'agitation désirée.

- **Mise en circulation des réactifs** :
 - ✓ Démarrage de pompage des réactifs dans le circuit pour un débit de consigne.
 - ✓ Vérification manuelle du débit par mesure du volume de liquide récupéré dans un temps donné.
 - ✓ Ajustement du débit sur la pompe, si nécessaire, afin d'avoir le débit réel souhaité.
 - ✓ Le liquide en sortie du système est récupéré directement dans le réservoir de sortie.

- **Mise en circulation de l'eau de refroidissement** : On ouvre au maximum la vanne de circulation d'eau de refroidissement (pour le générateur MO et pour l'échangeur de chaleur en sortie du réacteur). Le débit moyen d'eau utilisé est de 3 litres/min.

- **Démarrage des micro-ondes** :
 - ✓ On installe le guide d'ondes avec piston sur le bloc réacteur.
 - ✓ **Cas N°1 : Puissance incidente constante**
 - Sur le générateur MO, on fixe la puissance incidente souhaitée.
 - On démarre l'irradiation.
 - On vérifie l'absence de fuites micro-ondes, en passant le détecteur de fuites par les zones raccordées du système.
 - On règle le système de stubs afin d'avoir une puissance réfléchie nulle sur l'afficheur du générateur.
 - On obtient une température constante une fois les pertes thermiques entre le réacteur et l'environnement seront en équilibre.

✓ **Cas N°2 : Température du milieu constante**

- On fixe la température du milieu souhaitée sur le programme d'acquisition de données et de contrôle (LabView).
- On démarre l'irradiation micro-ondes sur le logiciel d'acquisition de données et de contrôle.
- On vérifie l'absence de fuites micro-ondes en passant le détecteur de fuites par les zones raccordées du système.

✓ En cours de réaction, on vérifie l'absence des fuites MO avec le détecteur de fuites.

• **Echantillonnage en cours de réaction :**

- ✓ Les échantillons sont pris en sortie de l'échangeur de chaleur qui se trouve en sortie du réacteur. Le prélèvement est réalisé avec une seringue via un septum.
- ✓ On réalise un premier prélèvement en début d'irradiation (état transitoire).
- ✓ On effectue des échantillonnages réguliers (intervalles de 10, puis 15 minutes) lorsque la température globale du milieu est stable.
- ✓ Si on le souhaite, il est possible de réaliser des prélèvements dans le courant d'alimentation à travers un septum placé à l'entrée du réacteur.

• **Vérification du débit en cours de réaction :** Le débit est vérifié en cours de réaction en réalisant des mesures du volume récupéré dans un temps donné.

• **Arrêt de l'opération**

- ✓ On arrête l'irradiation micro-ondes sur le générateur ou sur le logiciel d'acquisition de données et de contrôle, selon le cas.
- ✓ On arrête le pompage de liquide.
- ✓ On arrête la circulation d'eau de refroidissement.
- ✓ Dès que la température du bloc réacteur est assez basse, on réalise la décharge du réacteur :
 - On enlève le guide d'ondes avec piston afin de visualiser le contenu du réacteur.

- On enlève la fibre optique en devisant son raccord sur le couvercle inférieur du réacteur. On branche à sa place le tube de décharge, qu'on relie aussi au réservoir de déchets.
- On enlève le bouchon métallique sur l'entrée « libre » située sur le couvercle supérieur du réacteur et on laisse couler le mélange contenu dans le réacteur.
- On rince le réacteur à l'eau (via l'entrée « libre ») pour faire sortir tout le catalyseur contenu dans le réacteur.
- On enlève le tube de décharge et on sèche le réacteur à l'air comprimé (on raccorde le tuyau d'air comprimé sur l'entrée « libre » du couvercle supérieur du réacteur).

G.2. Opération en réacteur fermé

- **Préparation du mélange réactionnelle** : pareil que pour l'opération en continu.
- **Charge du réacteur** : on enlève le couvercle supérieur du réacteur et on introduit le catalyseur, puis le mélange liquide. On remets la bride supérieur du réacteur.
- **Démarrage de l'agitation et mise en circulation de l'eau de refroidissement** : pareil que pour l'opération en continu.
- **Démarrage des micro-ondes** : pour les tests en réacteur fermé nous travaillons à température constante avec régulation de la puissance incidente. Procédure pareil que pour l'opération en continu, Cas N°2, avec vérification des fuites.
- **Echantillonnage en cours de réaction** :
 - ✓ Les échantillons sont pris via la vanne de prélèvement (voir schéma pilote en mode fermé, chap. 3). Avant chaque prélèvement on rince le tuyau de sortie.
 - ✓ On réalise un premier prélèvement en début d'irradiation (état transitoire).
 - ✓ On effectue des échantillonnages réguliers (intervalles de 10, puis 15 minutes) lorsque la température globale du milieu est stable.
- **Arrêt de l'opération** :
 - ✓ Arrêter l'irradiation micro-ondes sur le logiciel d'acquisition de données et de contrôle.
 - ✓ Arrêter la circulation d'eau de refroidissement.

- ✓ Dès que la température du bloc réacteur est assez basse, on réalise la décharge du réacteur :
 - On enlève la fibre optique en devisant son raccord sur le couvercle inférieur du réacteur. On branche à sa place le tube de décharge, qu'on relie aussi au réservoir de déchets.
 - On enlève le bouchon métallique sur l'entrée « libre » située sur le couvercle supérieur du réacteur et on laisse couler le mélange contenu dans le réacteur.
 - On rince le réacteur à l'eau (via l'entrée « libre ») pour faire sortir tout le catalyseur contenu dans le réacteur.
 - On enlève le tube de décharge et on sèche le réacteur à l'air comprimé (on raccorde le tuyau d'air comprimé sur l'entrée « libre » du couvercle supérieur du réacteur).

*** Consignes de sécurité**



- ✓ Protections individuelles :
- ✓ Ne pas arrêter le système d'aspiration.
- ✓ Avant de descendre dans le hall maquettes :
 - Activer le gyrophare (voyant lumineux + alarme) au LGPC.
 - Mettre en route le système de communication par talkie-walkie.
- ✓ Pour un arrêt d'urgence du système électrique, appuyer sur l'un des poings d'arrêt (côté latéral gauche ou côté arrière à gauche)
- ✓ Le jerrycan avec les déchets est mis à la disposition de l'ACMO, Stéphanie Pallier, pour l'élimination périodique des déchets du laboratoire.

H. Protocole expérimental pour les tests chimiques sous chauffage électrique.

Pour les tests d'estérification avec le réacteur batch avec chauffage électrique, la procédure expérimentale a été la suivante :

- 9) *Préparation des mélanges.* Les mélanges des réactifs sont préparés selon les concentrations souhaitées. Les masses des réactifs et du catalyseur sont mesurées avec une balance digitale Mettler AE 200 (précision ± 0.0001 g). Les quantités ont été mesurées de façon telle à avoir des volumes réactionnels de 60-75 ml (réactifs + catalyseur). Un échantillon du mélange réactionnel frais est parfois pris pour vérifier la méthode analytique par GC.
- 10) *Charge du mélange liquide.* Les mélanges des réactifs sont introduits dans le réacteur ouvert. Le réacteur est ensuite fermé et immobilisé. Le collier chauffant est placé autour du réacteur et le système est entouré d'un isolant (laine de verre) afin de diminuer les pertes thermiques.
- 11) *Chauffage du réacteur pour obtenir la température de consigne.* L'agitation est démarrée à une vitesse de rotation fixée par l'utilisateur sur le boîtier de contrôle. La température de consigne est rentrée dans le système PARR et le chauffage est démarré. Une température stable est atteinte au bout de 30-40 min de chauffage.
- 12) Pour les premiers tests, un échantillon du mélange a été pris une fois la température du réacteur stabilisée, afin d'observer l'aspect auto-catalytique de la réaction.
- 13) *Charge du catalyseur.* Le chauffage et l'agitation sont arrêtés pendant quelques secondes afin d'introduire le catalyseur dans le réacteur à travers la voie d'entrée 1. Le catalyseur est introduit à l'aide d'une seringue en PP et PE dans laquelle le catalyseur a été pesé. La seringue est munie d'un tube en téflon (à la place de l'aiguille) de 2,82 mm de diamètre interne qui plonge dans le liquide. Le catalyseur

est rapidement et facilement introduit par aspiration de liquide et injection du catalyseur fluidisé.

14) *Lacement de la réaction.* L'agitation du réacteur est redémarrée une fois le catalyseur introduit. En cours de réaction la température et la pression dans le système sont suivies sur l'ordinateur.

15) *Prise d'échantillons.* Nous arrêtons l'agitation pendant quelques secondes pour laisser décanter un peu le catalyseur et diminuer le risque de bouchage du filtre dans le tuyau de prélèvement. Nous ouvrons la vanne de prélèvement, nous purgeons et prenons l'échantillon. Ensuite nous refermons la vanne et redémarrons l'agitation.

16) *Fin de réaction.* Une fois le temps de réaction souhaité est atteint, nous arrêtons l'agitation et le chauffage et nous prenons un échantillon correspondant au temps final de réaction. Nous retirons l'isolant du réacteur.

17) *Nettoyage du réacteur et collecte des déchets.* Une fois le réacteur refroidi (plus d'une demi-heure après arrêt de chauffage), il est démonté et le mélange réactionnel est versé dans un jerrycan. Le réacteur est rincé à l'eau, lavé, puis rincé à l'éthanol ou à l'acétone. Le jerrycan avec les déchets est mis à la disposition de l'ACMO, Stéphanie Pallier, pour l'élimination périodique des déchets du laboratoire.

I. Conditions opératoires des tests chimiques sous MO

I.1. Tests en réacteur fermé

Fractions molaires aliment				Conditions d'opération (Gamme de puissances: 0-1200 W)					
N° TEST	Acide	Pentanol	Heptane	Wcat (g)	mLiquide (g)	mTot (g)	ϕ _{mass}		
							Cat	T (°C)	ϕ _{Bo}
091113 B	0.88	0.10	0.02	8.86	94.10	102.96	0.09	80.00	0.1
091118 A	0.10	0.88	0.02	3.00	77.69	80.69	0.04	90.00	8.8
091119 A	0.10	0.88	0.02	3.00	91.13	94.13	0.03	97.00	8.8
091119 B	0.88	0.10	0.02	3.00	109.74	112.74	0.03	90.00	0.1
091120 A	0.10	0.88	0.02	3.00	91.27	94.27	0.03	80.00	8.8

Tableau Annexe 12. Conditions d'opération pour les tests micro-ondes en réacteur fermé.

I.2. Tests en continu

Fractions molaires aliment				Conditions d'opération (Gamme de puissances: 0-1.2 kW)					
N° TEST	Acide	Pentanol	Heptane	Wcat (g)	q (ml/min)	T (°C)	W cat /q	ϕ _{Bo}	ϕ _{Bo} =V/q
									(min)
090422	0.10	0.88	0.02	8.87	29	83.1	0.31	8.6	3.9
090429	0.88	0.10	0.02	8.85	29	76.8	0.30	0.1	3.8
090429	0.88	0.10	0.02	8.85	29	85.4	0.31	0.1	3.9
090506	0.88	0.10	0.02	8.85	40	75.4	0.22	0.1	2.8
090507	0.88	0.10	0.02	8.85	39	82.4	0.22	0.1	2.8
091112A	0.88	0.10	0.02	8.86	20	80.0	0.44	0.1	5.6
091112B	0.88	0.10	0.02	8.86	30	85.0	0.30	0.1	3.7
091113A1	0.88	0.10	0.02	8.85	3	87.0	2.95	0.1	37.3
091113A2	0.88	0.10	0.02	8.85	1	92.0	8.85	0.1	112.0
091113A3	0.88	0.10	0.02	8.85	6	80.0	1.48	0.1	18.7
091113A4	0.88	0.10	0.02	8.85	6	90.0	1.48	0.1	18.7
091201B	0.88	0.10	0.02	8.85	15	85.0	0.59	0.1	7.5
091202A	0.88	0.10	0.02	8.85	15	93.0	0.59	0.1	7.5
091202B	0.88	0.10	0.02	8.85	22	97.0	0.40	0.1	5.1
091202C1	0.88	0.10	0.02	2.5	5	97.0	0.50	0.1	22.4
091202C2	0.88	0.10	0.02	2.5	30	80.0	0.08	0.1	3.7

Tableau Annexe 13. Conditions d'opération pour les tests micro-ondes en continu.

J. Traitement des données des tests chimiques

○ Objectifs :

- ✓ Quantification de la conversion obtenue et vérification du bilan molaire.
- ✓ Comparaison entre les conversions avec micro-ondes (expérimentales) et les conversions avec chauffage classique (simulation).
- ✓ Etablissement du bilan énergétique sur le système et quantification de l'efficacité du chauffage micro-ondes.

J.1. Traitement des données pour les tests en réacteur fermé

○ *Calcul des conversions expérimentales :*

Les analyses chromatographiques des échantillons nous fournissent les aires des pics des hydrocarbures présents en solution (acide acétique, pentanol, acétate de pentyle). Chaque échantillon est analysé deux ou trois fois et nous calculons la moyenne des aires des pics des composés, **Aire**_{pic_i}, pour chacun des échantillons. A partir des courbes d'étalonnage GC nous calculons les fractions molaires de chaque composé, $\chi_{mol,i}$, pour chacun des échantillons :

$$\chi_{mol,i} = \text{Aire pic}_i * m \quad (\text{Eq. 0-5})$$

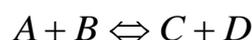
Avec **m** la pente de la droite d'étalonnage

Nous calculons le pourcentage de conversion, $X_{i,t}$, à l'instant **t** du réactif limitant **i**, avec le rapport entre la fraction molaire consommée et la fraction molaire de départ $\chi_{mol,i,0}$:

$$\% X_{i,t} = \frac{\chi_{mol,i,0} - \chi_{mol,i,t}}{\chi_{mol,i,0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 0-6})$$

○ *Bilan molaire :*

La réaction d'estérification peut être schématisée comme :



(Eq. 0-7)

Avec **A**, **B**, **C** et **D** qui représentent l'acide, le pentanol, l'ester et l'eau, respectivement

Nous avons une vitesse de consommation qui est égale à la production :

$$(\chi_{\text{mol},i} \text{ consommé})_A = (\chi_{\text{mol},i} \text{ consommé})_B = (\chi_{\text{mol},i} \text{ produit})_C = (\chi_{\text{mol},i} \text{ produit})_D \quad (\text{Eq. 0-8})$$

Pour chaque échantillon nous vérifions que le bilan molaire est bouclé, en comparant les quantités produites d'ester aux quantités consommées du réactif limitant. Les variations des fractions molaires du réactif en excès sont faibles, du même ordre de grandeur de l'erreur dans l'analyse chromatographique ($\pm 5\%$).

○ *Calcul des conversions théoriques :*

Avec les conditions opératoires nous calculons la vitesse de réaction de l'acide selon le modèle cinétique de Lee et al (2000) (Eq. 2-4). Les routines de calcul sont réalisées sur MATLAB avec des pas de temps $\Delta t = 1$ minute.

Le bilan molaire dans un réacteur continu parfaitement agité nous donne la fraction molaire de l'acide acétique à l'instant **t** :

$$\chi_A(it) = \chi_A(it-1) - r_A(it) * W * \frac{dt}{n_T} \quad (\text{Eq. 0-9})$$

puis, nous calculons la conversion d'acide :

$$X_A(it) = 1 - \frac{\chi_A(it)}{\chi_{A0}} \quad (\text{Eq. 0-10})$$

où: $\chi_A, \chi_{A,0}$ = fractions molaires d'acide à l'instant **t** et à l'instant $t=0$.

W = masse de catalyseur (kg).

n_T = nombre totale de moles de départ (mole).

it = nombre de l'itération.

○ *Comparaison expérience vs modèle cinétique*

Nous réalisons des comparaisons entre les conversions expérimentales mesurées et les conversions estimées suivant la loi cinétique (conversions théoriques).

J.2. Traitement des données pour les tests en continu

A. Conversion expérimentale et bilan molaire

Calcul des conversions expérimentales :

- ✓ Les analyses chromatographiques des échantillons nous fournissent les aires des pics des hydrocarbures présents en solution (acide acétique, pentanol, acétate de pentyle et heptane). Chaque échantillon est analysé trois fois. Sur ces trois analyses, on calcule la moyenne des aires des pics des composés pour chacun des échantillons. Ces aires moyennes sont notées **Aire pic i**.

- ✓ En utilisant les moyennes des aires des pics pour chaque échantillon, on calcule le rapport de fractions molaires entre le composé i et l'heptane. Pour ceci, on se sert des courbes d'étalonnage réalisées précédemment, qui donnent le facteur « m » (correspondant à la pente des courbes « rapport molaire Vs rapport d'aires de pics ») :

$$\left(\frac{\chi_{\text{mol},i}}{\chi_{\text{mol,HEPTANE}}} \right)_{\text{calcul}} = \frac{\text{Aire pic}_i}{\text{Aire pic}_{\text{HEPTANE}}} * m \quad (\text{Eq. 0-11})$$

- ✓ Pour chaque échantillon, on calcule la fraction molaire de chaque composé en multipliant le rapport de fractions molaires calculé ($\chi_{\text{mol},i} / \chi_{\text{mol,heptane}}$) par la fraction molaire d'heptane dans le mélange réactionnel (mesure de masses).

$$\chi_{\text{mol},i} = \left(\frac{\chi_{\text{mol},i}}{\chi_{\text{mol,HEPTANE}}}_{\text{calcul}} \right) * (\chi_{\text{mol,HEPTANE}})_{\text{mesure}} \quad \text{(Eq. 0-12)}$$

✓ On calcule la conversion pour le réactif limitant i, comme le rapport entre le débit de consommation de i et le débit d'alimentation de i :

$$X_i = \frac{F_{i,\text{entrée}} - F_{i,\text{sortie}}}{F_{i,\text{entrée}}} = \frac{(F_{\text{tot}} * x_i)_{\text{entrée}} - (F_{\text{tot}} * x_i)_{\text{sortie}}}{(F_{\text{tot}} * x_i)_{\text{entrée}}} \quad \text{(Eq. 0-13)}$$

et puisque le débit molaire total est constant :

$$X_i = \frac{F_{\text{tot}} * (x_{i,\text{entrée}} - x_{i,\text{sortie}})}{F_{\text{tot}} * x_{i,\text{entrée}}} \quad \text{(Eq. 0-14)}$$

d'où :

$$X_i = \frac{x_{i,\text{entrée}} - x_{i,\text{sortie}}}{x_{i,\text{entrée}}} \quad \text{(Eq. 0-15)}$$

et le pourcentage de conversion est :

$$\% X_i = \frac{x_{i,\text{entrée}} - x_{i,\text{sortie}}}{x_{i,\text{entrée}}} * 100 \quad \text{(Eq. 0-16)}$$

- **Bilan molaire** : A tout moment de la réaction nous avons un débit molaire total de consommation qui est égal au débit molaire total de production. De plus :

$$(F_{\text{mol consommé}})_{\text{Acide}} = (F_{\text{mol consommé}})_{\text{Alcool}} = (F_{\text{mol produit}})_{\text{Ester}} = (F_{\text{mol produit}})_{\text{Eau}}$$

Les variations des fractions molaires du réactif en excès sont souvent faibles, dans le même ordre de grandeur de l'erreur dans l'analyse chromatographique (+ 5%). Alors, pour vérifier que le bilan molaire est bouclé, on compare les quantités produites d'ester avec les quantités consommées du réactif limitant.

B. Conversion théorique

- **Calcul des débits molaires :**

- ✓ Avec la température d'entrée et les fractions molaires d'alimentation on calcule sur HYSYS les propriétés physiques du mélange d'alimentation.
- ✓ Avec la densité massique du mélange d'alimentation, la masse totale initiale et le nombre de moles initial de chaque espèce, on calcule le débit molaire des réactifs en entrée (acide acétique et pentanol):

$$F_{i0} \left[\frac{\text{mol}, i}{\text{min}} \right] = \rho_{\text{mélange}} \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] * q \left[\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right] * \frac{n_{i0}}{m_{\text{TOT}}} \left[\frac{\text{mol}, i}{\text{gtot}} \right] \quad (\text{Eq. 0-17})$$

- **Calcul de la conversion :**

Avec les conditions initiales, on calcule la vitesse de réaction de l'acide avec le modèle cinétique :

$$-r_A = \frac{A_f \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left(a_A a_B - \frac{A_r}{A_f} a_C (a_D)^\alpha \right)}{[1 + K_B a_B + K_D (a_D)^\alpha]} \quad (\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (\text{Eq. 0-18})$$

Où : Indices A, B, C, D: acide acétique, pentanol, acétate de pentyle et eau

a = activité

A_f et A_r = Facteurs pre-exponentiels d'Arrhenius pour la réaction aller (1.2914 x 10⁸) et retour (1.6143 x 10⁸), respectivement [mol min⁻¹ kg⁻¹]
 K_B et K_D = constants d'adsorption pour le pentanol (0.820) et l'eau (9.107)

Les routines de calcul des activités et des conversions sont réalisées sur MATLAB. Les activités des composés sont calculées par la méthode NRTL. Les paramètres thermodynamiques du modèle sont estimés avec des paramètres binaires proposés précédemment par l'un des auteurs de référence (Lee et al 2008) pour ce mélange réactionnel.

Avec les conditions initiales, on calcule la vitesse de réaction de l'acide avec un modèle cinétique du type Langmuir-Hinshelwood proposé dans la littérature (Lee 2000) et vérifié au LGPC :

Le bilan molaire dans un réacteur continu parfaitement agité nous donne la conversion X_i en réactif limitant :

$$X_i = \frac{r_i * W_{cat}}{F_{i0}} \quad (\text{Eq. 0-19})$$

Où: r_i = vitesse de consommation du réactif limitant (mol.min⁻¹.kg⁻¹).

W_{cat} = masse de catalyseur (kg).

F_{i0} = débit molaire d'alimentation du réactif limitant (mol. min⁻¹).

C. Comparaison micro-ondes vs chauffage classique

Nous réalisons des comparaisons entre les conversions obtenues avec irradiation micro-ondes (expérimentales) et les conversions qu'on peut atteindre avec chauffage conventionnel suivant la loi cinétique (conversions théoriques).

K. Fiche de sécurité du poste micro-ondes

 Responsable : C de Bellefon	Sujet : Micro ondes	
Laboratoire : Hall maquette	N° de sorbonne :	Tâche critique :
E metteur : D Ballestas	Tél : 06 31 76 52 49	Date d'émission :
Nom du Hiérarchique des manipulateurs : C de Bellefon 04 72 43 17 54		

Personne effectuant la manipulation : D BALLESTAS
 Personnes habilitées à manipuler : F BORNETTE – 3 17 60

Identification du risques	Substances	RNCAS	Pictogrammes
Risques chimiques	Pentanol	71-41-0	Xn, Xi, 
Risques chimiques	Acide Acétique		
Risques chimiques	Acétate de Pentyle	628-63-7	Xi, 
Risques chimiques	Dowex 50Wx8	69011-20-7	Xi

CMR : Cancérogènes R45, R49, Muta gènes R46, Toxiques pour la Reproduction R60, R61 : Classe spéciale notée : "X"

Protections individuelles :   

En cas d'urgence :

Coupure d'électricité/Déclenchement d'alarme au LGPC :
 Coup sur point d'arrêt (côté latéral gauche et côté arrière à gauche)

Références Bibliographiques

1. Adnadevic, B.; Gigov, M.; Sindjic, M. & Jovanovic, J. (2008), 'Comparative study on isothermal kinetics of fullerol formation under conventional and microwave heating', *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* **140**(1-3), 570-577.
2. Arvela, R. K.; Leadbeater, N. E. & Michael J. Collins, J. (2005), 'Automated batch scale-up of microwave-promoted Suzuki and Heck coupling reactions in water using ultra-low metal catalyst concentrations', *Tetrahedron* **61**, 9349-9355.
3. Baghurst, D. R. & Mingos, D. M. P. (1992), 'Superheating Effects Associated with Microwave Dielectric Heating', *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.* **9**, 674-677.
4. Bauman, W. C.; Skidmore, J. R. & Osmun, R. H. (1948), 'A new high capacity cation exchange resin', *Industrial & Engineering Chemistry* **40** (8), 1350-1355.
5. Baxendale, I. R.; Griffiths-Jones, C. M.; Ley, S. V. & Tranmer, G. K. (2006), 'Microwave-Assisted Suzuki Coupling Reactions with an Encapsulated Palladium Catalyst for Batch and Continuous-Flow Transformations', *Chem. Eur. J.* **12**, 4407-4416.
6. Benali, O.; Deal, M.; Farrant, E.; Tapolczay, D. & Wheeler, R. (2008), 'Continuous Flow Microwave-Assisted Reaction Optimization and Scale-Up Using Fluorous Spacer Technology', *Organic Process Research & Development* **12**, 1007-1011.
7. Bogdal, D.; Bednarzb, S. & Lukasiewicz, M. (2006), 'Microwave induced thermal gradients in solventless reaction systems', *Tetrahedron* **62**, 9440-9445.
8. Bogdal, D. & Prociak, A. (2007), *Microwave-enhanced polymer chemistry and technology*, 1ère Ed. Blackwell, USA..
9. Bohigas, X. & Tejada, J. (2009), 'Dielectric properties of acetic acid and vinegar in the microwave frequencies range 1-20 GHz', *Journal of Food Engineering* **94**, 46-51.

- 10.** Bonnet, C.; Estel, L.; Ledoux, A.; Mazari, B. & Louis, A. (2004), 'Study of the thermal repartition in a microwave reactor: application to the nitrobenzene hydrogenation', *Chemical Engineering and Processing* **43**, 1435-1440.
- 11.** Bowman, M. D.; Holcomb, J. L.; Kormos, C. M.; Leadbeater, N. E. & Williams, V. A. (2008), 'Approaches for Scale-Up of Microwave-Promoted Reactions', *Organic Process Research & Development* **12**, 41-57.
- 12.** Bowman, M. D.; Schmink, J. R.; McGowan, C. M.; Kormos, C. M. & Leadbeater, N. E. (2008), 'Scale-Up of Microwave-Promoted Reactions to the Multigram Level Using a Sealed-Vessel Microwave Apparatus', *Organic Process Research & Development* **12**, 1078-1088.
- 13.** Bykov, Y. V.; Rybakov, K. I. & Semenov, V. E. (2001), 'High-temperature microwave processing of materials', *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, R55-R75.
- 14.** Cablewski, T.; Faux, A. F. & Strauss, C. R. (1994), 'Development and Application of a Continuous Microwave Reactor for Organic Synthesis', *J. Org. Chem.* **59**, 3408-3412.
- 15.** Cecilia, R.; Kunz, U. & Turek, T. (2007), 'Possibilities of process intensification using microwaves applied to catalytic microreactors', *Chemical Engineering and Processing* **46**, 870-881.
- 16.** Chemat, F. & Esveld, E. (2001), 'Microwave Super-Heated Boiling of Organic Liquids: Origin, Effect and Application', *Chemical engineering & technology* **24 (7)**, 735-744.
- 17.** Chemat, F.; Poux, M.; di Martino, J.-L. & Berlan, J. (1996), 'A New Continuous-Flow Recycle Microwave Reactor for Homogeneous and Heterogeneous Chemical Reactions', *Chem. Eng. Technol.* **19**, 420-424.
- 18.** Chemat-Djenni, Z. & Chemat, B. H. F. (2007), 'Atmospheric Pressure Microwave Assisted Heterogeneous Catalytic Reactions', *Molecules* **12**, 1399-1409.
- 19.** Chen, W.-H.; Jhenga, J.-G. & Yu, A. (2008), 'Hydrogen generation from a catalytic water gas shift reaction under microwave irradiation', *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 4789-4797.
- 20.** Cleophax, J.; Liagre, M.; Loupy, A. & Petit, A. (2000), 'Application of Focused Microwaves to the Scale-Up of Solvent-Free Organic Reactions', *Organic Process Research & Development* **4**, 498-504.
- 21.** Combes, P. (2006), *Micro-ondes 1 : Lignes, guides et cavités. 2ème Ed.*, Dunod - Sciences Sup, Paris.
- 22.** Comer, E. & Organ, M. G. (2005), 'A Microreactor for Microwave-Assisted Capillary (Continuous Flow) Organic Synthesis', *Journal of the American Chemical Society* **127**, 8160-8167.

- 23.** Conner, W. C. & Tompsett, G. (2004), 'Microwave Synthesis of Zeolites: 1. Reactor Engineering', *J. Phys. Chem. B* **108**, 13913-13920.
- 24.** Correa, R.; Gonzalez, G. & Dougar, V. (1998), 'Emulsion polymerization in a microwave reactor', *POLYMER* **39 (6-7)**, 1471-1474.
- 25.** Damm, M.; Glasnov, T. N. & Kappe, C. O. (2010), 'Translating High-Temperature Microwave Chemistry to Scalable Continuous Flow Processes', *Organic Process Research & Development* **14**, 215-224.
- 26.** Dressen, M. H. C. L.; van de Kruijs, B. H. P.; Meuldijk, J.; Vekemans, J. A. J. M. & Hulshof, L. A. (2009), 'From Batch to Flow Processing: Racemization of N-Acetylamino Acids under Microwave Heating', *Organic Process Research & Development* **13**, 888-895.
- 27.** Esveld, E.; Chemat, F. & van Haveren, J. (2000), 'Pilot Scale Continuous Microwave Dry-Media Reactor - Part 1: Design and Modeling', *Chem. Eng. Technol.* **23**, 279-283.
- 28.** Esveld, E.; Chemat, F. & van Haveren, J. (2000), 'Pilot Scale Continuous Microwave Dry-Media Reactor - Part II: Application to Waxy Esters Production', *Chem. Eng. Technol.* **23**, 429-435.
- 29.** Evalueserve (2005), 'Developments in Microwave Chemistry', Technical report, Evalueserve.
- 30.** Eves, E.; Murphy, E. & Yakovlev, V. (2007), 'Practical aspects of complex permittivity reconstruction with neural-network-controlled FDTD modeling of a two-port fixture', *J Microw Power Electromagn Energy* **41 (4)**, 81-94.
- 31.** Fidalgo, B.; Dominguez, A.; Pis, J. & Menendez, J. (2008), 'Microwave-assisted dry reforming of methane', *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 4337-4344.
- 32.** Fogler, H. S. (2000), *Elements of Chemical Reaction Engineering, 3ème Ed.*, Prentice Hall, USA..
- 33.** Fraga-Dubreuil, J. & Bazureau, J. P. (2003), 'Efficient combination of task-specific ionic liquid and microwave dielectric heating applied to one-pot three component synthesis of a small library of 4-thiazolidinones', *Tetrahedron* **59**, 6121-6130.
- 34.** Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E. H.; Halstead, B. S. J. & Mingos, D. M. P. (1998), 'Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating', *Chemical Society Reviews* **27**, 213-223.
- 35.** Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L. & Rousell, J. (1986), 'The use of microwave ovens for rapid organic synthesis', *Tetrahedron letters* **27 (3)**, 279-282.
- 36.** Gedye, R. & Wei, J. (1998), 'Rate enhancement of organic reactions by microwaves at

atmospheric pressure', *Canadian Journal of Chemistry* **76**, 525-532.

37. Gilday, J. P.; Lenden, P.; Moseley, J. D. & Cox, B. G. (2008), 'The Newman-Kwart Rearrangement: A Microwave Kinetic Study', *J. Org. Chem* **73**, 3130-3134.

38. Glasnov, T. N. & Kappe, C. O. (2007), 'Microwave-Assisted Synthesis under Continuous-Flow Conditions', *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 395-410.

39. Gourari, S.; Roussy, G.; Thiebaut, J. M. & Zoulalian, A. (1992), 'Etude d'une réaction catalytique en présence d'un rayonnement microonde', *The Chemical Engineering Journal* **49**, 79-88.

40. Gronnow, M. J.; White, R. J.; Clark, J. H. & Macquarrie, D. J. (2005), 'Energy Efficiency in Chemical Reactions: A Comparative Study of Different Reaction Techniques', *Organic Process Research & Development* **9**, 516-518.

41. Hajek, M. Loupy, A., ed., (2002), *Microwaves in Organic Synthesis, 1ère Ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, chapter 8, pp. 345-378.

42. Hayes, B. L. (2003), *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM.

43. He, P.; Haswell, S. J. & Fletcher, P. D. (2004), 'Microwave-assisted Suzuki reactions in a continuous flow capillary reactor', *Applied Catalysis A: General* **274**, 111-114.

44. Hosseini, M.; Stiasni, N.; Barbieri, V. & Kappe, C. O. (2007), 'Microwave-Assisted Asymmetric Organocatalysis. A Probe for Nonthermal Microwave Effects and the Concept of Simultaneous Cooling', *J. Org. Chem.* **72**, 1417-1424.

45. de la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A. & Moreno, A. (2005), 'Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects', *Chem. Soc. Rev.* **34**, 164-178.

46. Hélier, M. (2001), *Techniques micro-ondes - Structures de guidage, dispositifs passifs et tubes micro-ondes*, Technosup-Supélec, Paris.

47. Jacomino, J.-M. (2008), 'Le chauffage micro-ondes en application industrielle', Technical report, Sairem Company.

48. Jankowski, C. K.; LeClair, G.; Belanger, J. M.; Pare, J. R. & VanCalsteren, M.-R. (2001), 'Microwave-assisted Diels-Alder synthesis', *Can. J. Chem.* **79**, 1906-1909.

49. Jermolovicius, L. A.; Schneiderman & Senise, J. T. Willert-Porada, M., ed., (2006), *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing. Report from the 8th International Conference on Microwave and High Frequency Heating held in Bayreuth, Germany, September 3-7, 2001*, Springer, Berlin, chapter Alteration of Esterification Kinetics under Microwave Irradiation, pp. 377-385.

50. Jones, D.; Lelyveld, T.; Mavrofidis, S.; Kingman, S. & Miles, N. (2002), 'Microwave

heating applications in environmental engineering? a review', *Resources, Conservation and Recycling* **34**, 75-90.

51. Kabza, K. G.; Chapados, B. R.; Gestwick, J. E. & McGrath, J. L. (2000), 'Microwave-Induced Esterification Using Heterogeneous Acid Catalyst in a Low Dielectric Constant Medium', *J. Org. Chem.* **65**, 1210-1214.

52. Kappe, C. O. (2008), 'Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry', *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1127-1139.

53. Kappe, C. O. (2004), 'Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis', *Angew. Chem. Int. Ed.* **43x**, 6250-6284.

54. Kappe, C. O. & Larhed, M. (2005), 'All the Rave in Microwaves', *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7666-7669.

55. Karches, M.; Takashima, H. & Kanno, Y. (2004), 'Development of a Circulating Fluidized-Bed Reactor for Microwave-Activated Catalysis', *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 8200-8206.

56. Khadilkar, B. M. & Madyar, V. R. (2001), 'Scaling Up of Dihydropyridine Ester Synthesis by Using Aqueous Hydrotrope Solutions in a Continuous Microwave Reactor', *Organic Process Research & Development* **5**, 452-455.

57. Klan, P.; Hajek, M. & Cirkva, V. (2001), 'The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry. Part 3. The microwave photochemistry reactor', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **140**, 185-189.

58. Kremsner, J. M.; Stadler, A. & Kappe, C. O. (2006), 'The Scale-Up of Microwave-Assisted Organic Synthesis', *Top. Curr. Chem.* **266**, 233-278.

59. Kuhnert, N. (2002), 'Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis- Are There Any Nonthermal Microwave Effects?', *Angew. Chem. Int. Ed.* **41 (11)**, 1863-1865.

60. Laurent, R.; Laporterie, A.; Dubac, J.; Berlan, J.; Lefeuvre, J. S. & Audhuy, M. (1992), 'Specific Activation by Microwaves: Myth or Reality?', *J. Org. Chem.* **57**, 7099-7102.

61. Leadbeater, N. E.; Pillsbury, S. J.; Shanahan, E. & Williams, V. A. (2005), 'An assessment of the technique of simultaneous cooling in conjunction with microwave heating for organic synthesis', *Tetrahedron* **61**, 3565-3585.

62. Leadbeater, N. E. & Torenius, H. M. (2002), 'A Study of the Ionic Liquid Mediated Microwave Heating of Organic Solvents', *J. Org. Chem.* **67**, 3145-3148.

63. Lee, L.-S. & Liang, S.-J. (1998), 'Phase and reaction equilibria of acetic acid-1-pentanol-water- n-amyl acetate system at 760 mm Hg', *Fluid Phase Equilibria* **149 (1-2)**, 57-74.

- 64.** Lee, M.-J.; Wu, H.-T. & mu Lin, H. (2000), 'Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex', *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4094-4099.
- 65.** Lehmann, H. (2007), 'Scale-Up in Microwave-Accelerated Organic Synthesis', *Ernst Schering Foundation Symposium Proceedings* **3**, 133-149.
- 66.** Lehmann, H. & LaVecchia, L. (2005), 'Evaluation of Microwave Reactors for Prep-Scale Synthesis in a Kilolab', *Journal of the Association for Laboratory Automation* **10 (6)**, 412-417.
- 67.** Lidstrom, P.; Tierneyb, J.; Watheyb, B. & Westmana, J. (2001), 'Microwave assisted organic synthesis-a review', *Tetrahedron* **57 (45)**, 9225-9283.
- 68.** Liu, Y.; Lotero, E. & Jr., J. G. G. (2006), 'A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis', *Journal of Catalysis* **242**, 278-286.
- 69.** Loones, K. T. J.; Maes, B. U. W.; Rombouts, G.; Hostyna, S. & Diels, G. (2005), 'Microwave-assisted organic synthesis: scale-up of palladium-catalyzed aminations using single-mode and multi-mode microwave equipment', *Tetrahedron* **61**, 10338-10348.
- 70.** Loupy, A. (2004), 'Solvent-free microwave organic synthesis as an efficient procedure for green chemistry', *C. R. Chimie* **7**, 103-112.
- 71.** Marquie, J.; Salmoria, G.; Poux, M.; Laporterie, A.; Dubac, J. & Roques, N. (2001), 'Acylation and Related Reactions under Microwaves. 5. Development to Large Laboratory Scale with a Continuous-Flow Process', *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 4485-4490.
- 72.** Metaxas, A. C. & Meredith, R. J. (1988), *Industrial microwave heating*, Peter Peregrinus.
- 73.** Midoux, N. Schweich, D., ed., (2001), *Génie de la réaction chimique*, Technique & Documentation, chapter 9, pp. 299-330.
- 74.** Mingos, M. P. & Baghurst, D. R. (1991), 'Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry', *Chem. SOC. Rev.* **20**, 1-47.
- 75.** Moseley, J. D.; Lenden, P.; Lockwood, M.; Ruda, K.; Sherlock, J.-P.; Thomson, A. D. & Gilday, J. P. (2008), 'A Comparison of Commercial Microwave Reactors for Scale-Up within Process Chemistry', *Organic Process Research & Development* **12**, 30-40.
- 76.** Moseley, J. D.; Lenden, P.; Thomson, A. D. & Gilday, J. P. (2007), 'The importance of agitation and fill volume in small scale scientific microwave reactors', *Tetrahedron Letters* **48**, 6084-6087.
- 77.** Moseley, J. D. & Woodman, E. K. (2009), 'Energy Efficiency of Microwave- and Conventionally Heated Reactors Compared at meso Scale for Organic Reactions', *Energy*

Fuels **23**, 5438-5447.

78. Moseley, J. D. & Woodman, E. K. (2008), 'Scaling-Out Pharmaceutical Reactions in an Automated Stop-Flow Microwave Reactor', *Organic Process Research & Development* **12**, 967-981.

79. Nauman, E. B. (2002), *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*, McGraw-Hill, USA..

80. Nuchter, M.; Müller, U.; Ondruschka, B.; Tied, A. & Lautenschlager, W. (2003), 'Microwave-assisted chemical reactions.', *Chemical Engineering & Technology* **26 (12)**, 1207-1216.

81. Nuchter, M.; Ondruschka, B.; Bonrathb, W. & Gum, A. (2004), 'Microwave assisted synthesis - a critical technology overview', *Green Chem.* **6**, 128-141.

82. Perreux, L. & Loupy, A. Loupy, A., ed., (2006), *Microwaves in Organic Synthesis, 2ème Ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, chapter 3, pp. 134-218.

83. Pillai, U. R.; Sahle-Demessie, E. & Varma, R. S. (2004), 'Hydrodechlorination of chlorinated benzenes in a continuous microwave reactor', *Green chemistry* **6**, 295-298.

84. Pipus, G.; I. Plazl, T. & Koloini (2000), 'Esterification of benzoic acid in microwave tubular flow reactor', *Chemical Engineering Journal* **76**, 239-245.

85. Pipus, G.; Plazl, I. & Koloini, T. (2002), 'Esterification of Benzoic Acid with 2-Ethylhexanol in a Microwave Stirred-Tank Reactor', *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 1129-1134.

86. Polaert, I.; Estel, L. & Ledoux, A. (2005), 'Microwave-assisted remediation of phenolwastewater on activated charcoal', *Chemical Engineering Science* **60**, 6354-6359.

87. Qi, X.; Watanabe, M.; Aidaa, T. M. & Richard Lee Smith, J. (2008), 'Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating', *Green Chem.* **10**, 799-805.

88. Raner, K. D. & Strauss, C. R. (1992), 'Influence of Microwaves on the Rate of Esterification of 2,4,6-Trimethylbenzoic Acid with 2-Propanol', *J. Org. Chem.* **57**, 6231-6234.

89. Raner, K. D.; Strauss, C. R. & Trainor, R. W. (1995), 'A New Microwave Reactor for Batchwise Organic Synthesis', *J. Org. Chem.* **60**, 2456-2460.

90. Raner, K. D.; Strauss, C. R.; Vyskoc, F. & Mokbel, L. (1993), 'A Comparison of Reaction Kinetics Observed under Microwave Irradiation and Conventional Heating', *J. Org. Chem.* **58**, 950-953.

91. Razzaq, T.; Kremsner, J. M. & Kappe, C. O. (2008), 'Investigating the Existence of Nonthermal/Specific Microwave Effects Using Silicon Carbide Heating Elements as Power

Modulators', *J. Org. Chem.* **73**, 6321-6329.

92. Rochas, J.-F. (2004), 'Microwave and radio frequency equipment', Technical report, Sairem Company.

93. Saillard, R.; Poux, M. & Berlan, J. (1995), 'Microwave Heating of Organic Solvents : Thermal Effects and Field Modelling', *Tetrahedron* **51 (14)**, 4033-4042.

94. Sandler, S. I. (1999), *Chemical and engineering thermodynamics, 3ème Ed.*, John Wiley & Sons, USA.

95. Schmidt, L. D. (1998), *The Engineering of Chemical Reactions*, Oxford University Press, New York..

96. Schmink, J. R.; Kormos, C. M.; Devine, W. G. & Leadbeater, N. E. (2010), 'Exploring the Scope for Scale-Up of Organic Chemistry Using a Large Batch Microwave Reactor', *Organic Process Research & Development* **14**, 205-214.

97. Schweich, D. & Falk, L. Schweich, D., ed., (2001), *Génie de la réaction chimique*, Technique & Documentation, chapter 6, pp. 137-177.

98. Shore, G. & Organ, M. G. (2008), 'Diels-Alder cycloadditions by microwave-assisted, continuous flow organic synthesis (MACOS): the role of metal films in the flow tube', *Chem. Commun.* **7**, 838-840.

99. Sithambaram, S.; Nyutu, E. K. & Suib, S. L. (2008), 'OMS-2 catalyzed oxidation of tetralin: A comparative study of microwave and conventional heating under open vessel conditions', *Applied Catalysis A: General* **348**, 214-220.

100. Smith, J. M.; Ness, H. C. V. & Abbott, M. M. (1997), *Introducción a la termodinámica en ingeniería química, 5ème Ed.*, Mc Graw Hill, Mexique.

101. Stadler, A.; Pichler, S.; Horeis, G. & Kappe, C. O. (2002), 'Microwave-enhanced reactions under open and closed vessel conditions. A case study', *Tetrahedron* **58 (16)**, 3177-3183.

102. Stadler, A.; Yousefi, B. H.; Dallinger, D.; Walla, P.; der Eycken, E. V.; Kaval, N. & Kappe, C. O. (2003), 'Scalability of Microwave-Assisted Organic Synthesis. From Single-Mode to Multimode Parallel Batch Reactors', *Organic Process Research & Development* **7**, 707-716.

103. Strauss, C. R. (2009), 'On Scale Up of Organic Reactions in Closed Vessel Microwave Systems', *Organic Process Research & Development* **13**, 915-923.

104. Stuerger, D. Loupy, A., ed., (2006), *Microwaves in Organic Synthesis, 2ème Ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, chapter 1, pp. 1-61.

- 105.** Stuerger, D. & Delmotte, M. Loupy, A., ed., (2002), *Microwaves in Organic Synthesis, 1ère Ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, chapter 1, pp. 1-33.
- 106.** Stuerger, D. & Gaillard, P. (1996), 'Microwave heating as a new way to induce localized enhancements of reaction rate. Non-Isothermal and heterogeneous kinetics', *Tetrahedron* **52 (15)**, 5505-5510.
- 107.** Sunga, J. S.; Chooa, K. Y.; Kima, T. H.; Tarasovb, A. L.; Soldatovb, A. V. & Kustov, L. M. (2008), 'Comparative study on dehydrogenation of bulky, branched and polycondensed naphthenes for hydrogen storage in microwave and thermal modes', *International journal of hydrogen energy* **33 (15)**, 4116-4121.
- 108.** Tierney, J. P. & Lidstrom, P. Tierney, J. P. & Lidstrom, P., ed. (2005), *Microwave Assisted Organic Synthesis*, Blackwell Publishing, Oxford.
- 109.** Toukoniitty, B.; Mikkola, J.-P.; Eranen, K.; Salmi, T. & Murzin, D. Y. (2005), 'Esterification of propionic acid under microwave irradiation over an ion-exchange resin', *Catalysis Today* **100**, 431-435.
- 110.** Varma, R. S. Loupy, A., ed., (2002), *Microwaves in Organic Synthesis, 1ère Ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, chapter 6, pp. 181-218.
- 111.** Vidal, J. (1997), *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Technip, Paris.
- 112.** Will, H.; Scholz, P. & Ondruschka, B. (2004), 'Microwave-Assisted Heterogeneous Gas-Phase Catalysis', *Chemical Engineering & Technology* **27 (2)**, 113-122.
- 113.** Will, H.; Scholz, P.; Ondruschka, B. & Burckhardt, W. (2003), 'Multimode microwave reactor for heterogeneous gas-phase catalysis', *Chemical engineering & technology* **26 (11)**, 1146-1149.
- 114.** Wilson, N. S.; Sarko, C. R. & Roth, G. P. (2004), 'Development and Applications of a Practical Continuous Flow Microwave Cell', *Organic Process Research & Development* **8**, 535-538.
- 115.** www.anton-paar.com/
- 116.** www.biotage.com/
- 117.** www.cem.com/
- 118.** www.milestonesci.com/
- 119.** www.sairem.com

120. <http://www.sigmaaldrich.com>

121. Yakovlev, V. V.; Murphy, E. K. & Eves, E. E. (2005), 'Neural networks for FDTD-backed permittivity reconstruction', *The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering* **24 (1)**, 291-304.

122. Yet-Pole, I.; Liu, Y.; Han, K. & She, T. (2004), 'Construction of a low-pressure microwave plasma reactor and its application in the treatment of volatile organic compounds', *Environmental science & technology* **38 (13)**, 3785-3791.

123. Zhang, X.; Hayward, D. O. & Mingos, D. M. P. (2003), 'Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis', *Catalysis Letters* **88 (1-2)**, 33-38.