



HAL
open science

Intensification de procédés par chauffage micro-ondes pour la chimie verte

Nassima Benamara

► **To cite this version:**

Nassima Benamara. Intensification de procédés par chauffage micro-ondes pour la chimie verte. Génie des procédés. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMIR13 . tel-02918024

HAL Id: tel-02918024

<https://theses.hal.science/tel-02918024v1>

Submitted on 20 Aug 2020

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des Procédés

Préparée au sein de « l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen »

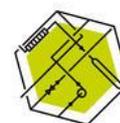
Intensification de procédés par chauffage micro-ondes pour la chimie verte.

Présentée et soutenue par
Nassima BENAMARA

Thèse soutenue publiquement le 07 Décembre 2017
devant le jury composé de

Mme Isabelle PITAULT	Chargée de Recherches, CNRS, LAGEP, Lyon	Rapporteur
M. Christophe GOURDON	Professeur des Universités, INP, Toulouse	Rapporteur
Mme Martine POUX	Ingénieure de Recherches, HDR, INP, Toulouse	Examineur
M. Sylvain MARINEL	Professeur des Universités, Université Caen-Normandie	Examineur
M. Michel DELMOTTE	Directeur de Recherches émérite, CNRS, INSA Rouen Normandie	Examineur
M. Marc FERRATO	Docteur, Responsable Recherche et Développement, MERSEN BOOSTEC, Bazet	Examineur
Mme Isabelle POLAERT	Maîtresse de conférences, INSA Rouen Normandie	Directrice de thèse
M. Lionel ESTEL	Professeur des Universités, INSA Rouen Normandie	Codirecteur de thèse

Thèse dirigée par Isabelle POLAERT et Lionel ESTEL, laboratoire LSPC



LSPC
Laboratoire
de sécurité
des procédés
chimiques

Résumé

L'objet de cette thèse est la conception, le développement et la caractérisation d'un réacteur micro-ondes en continu pour mener tout type de réactions chimiques à températures élevées de manière fiable et dans des conditions optimisées. Le développement de ce réacteur a tout d'abord nécessité la caractérisation diélectrique et magnétique des matériaux et milieux utilisés. La simulation numérique a ensuite été utilisée afin de prédire les distributions de champ et température au sein des matériaux. L'interaction entre les ondes et les différents milieux a été finement étudiée. Elle démontre non seulement l'influence de la nature diélectrique du milieu réactionnel et du ratio volumique du fluide dans le réacteur sur le chauffage micro-ondes, mais aussi celle des dimensions de l'applicateur et de la disposition du réacteur dans ce dernier. L'hydrodynamique a également été introduite dans la simulation permettant de prédire les profils de température dans le réacteur en fonctionnement continu. L'ensemble des résultats numériques a fait l'objet de validations expérimentales qui ont aussi permis d'affiner le modèle thermique de l'ensemble conçu. Au final, une réaction de diestérification a été mise en œuvre et démontre l'efficacité thermique et chimique du réacteur. Au-delà de ce prototype, cette thèse établit un schéma général de conception d'un procédé chimique continu sous micro-ondes en ordonnant les étapes, respectant les règles clés de l'électromagnétisme, optimisant la propagation des ondes et les performances thermiques du système.

Abstract

The aim of this thesis is the development and characterisation of an intensified continuous microwave reactor for green chemistry. The development of this reactor required, at first, the characterisation of the dielectric and magnetic properties of the used materials. A numerical simulation was then used to predict the field and temperature profiles within the materials. The influence of different parameters on the microwave heating was also studied, such as the influence of the dielectric nature of the reaction medium, the ratio of the fluid in the reactor, the arrangement of the reactor in the applicator and the size and shape of the latter. Hydrodynamics were also taken into account in the simulation to predict the temperature profiles in the reactor. All the numerical results were validated experimentally. Experimental results also made it possible to refine the thermal model of the reactor. In the end, an esterification reaction was carried out and it proved the thermal and chemical efficiency of the designed reactor. Beyond this prototype, this thesis establishes a general scheme for the design of a continuous chemical process under microwaves whilst following the key rules of electromagnetism and optimising the wave propagation and the thermal performance of the reactor.

Nomenclature

Lettres latines

A	Facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius	s
A_{cal}	Coefficient d'accumulation global	$J.K^{-1}$
\vec{B}	Déplacement ou induction magnétique	$Wb.m^{-2}$
c	Vitesse de la lumière	$m.s^{-1}$
C_p	Capacité calorifique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
\vec{D}	Déplacement ou induction électrique	$C.m^{-2}$
D_p	Profondeur de pénétration des ondes	m
\vec{E}	Champ électrique	$V.m^{-1}$
f	Fréquence	Hz
f_c	Fréquence de coupure	Hz
f_r	Fréquence de résonance	Hz
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
\vec{J}	Densité de courant électrique	$A.m^{-2}$
\vec{H}	Champ magnétique	$A.m^{-1}$
H_p	Coefficient global de pertes thermiques	$W.K^{-1}$
h	Enthalpie molaire	$J.mol^{-1}$
h_w	Coefficient de transfert de chaleur par convection	$W.m^{-2}.K^{-1}$
k	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
\dot{m}	Débit massique	$kg. s^{-1}$
\vec{P}	Polarisation électrique	$C.m^{-2}$
P_V	Puissance volumique dissipée par unité de volume	$W.m^{-3}$
Q	Facteur de pertes	(-)
\vec{R}	Forme complexe du vecteur de Poynting	$W.m^{-2}$
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
S	Surface	m^2
T	Température	K
U_a	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
u	Champ de vitesse	$m.s^{-1}$
V	Volume	m^3

Lettres grecques

α	Atténuation	m^{-1}
β	Constante de propagation	m^{-1}
β_c	Constante de propagation de coupure	m^{-1}
β_g	Constante de propagation guidée	m^{-1}
ε	Permittivité diélectrique	$F.m^{-1}$
ε_r	Permittivité diélectrique relative	(-)
ε_0	Permittivité du vide	$F.m^{-1}$
ε'	Partie réelle de la permittivité ou constante diélectrique	$F.m^{-1}$
ε''	Partie imaginaire de la permittivité ou facteur de pertes	$F.m^{-1}$
ε_s	Permittivité diélectrique statique	(-)
ε_∞	Permittivité diélectrique à fréquence infinie	(-)
ξ	Emissivité	(-)
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
σ	Conductivité électrique	$S.m^{-1}$
σ_B	Constante de Boltzmann	$W. m^{-2}.K^{-4}$
λ	Longueur d'onde dans le milieu	m
λ_0	Longueur d'onde dans le vide	m
η	Impédance	Ω
v	Vitesse de propagation	$m.s^{-1}$
$\vec{\Pi}$	Vecteur de Poynting	$W.m^{-2}$
μ	Perméabilité magnétique	$H.m^{-1}$
μ_r	Perméabilité magnétique relative	(-)
τ	Temps de relaxation	s
ω	Pulsation	$Rad.s^{-1}$
χ	Susceptibilité électrique	(-)
$\vec{\nabla}$	Opérateur rotationnel	

Indices et exposants :

abs	Absorbé
cal	Calculé

cons	Consigne
diss	Dissipé
e	Entrée
exp	Expérience
ext	Extérieur
f	Fluide
g	Guidé
inc	Incidente
iso	Isolation
l	Liquide
t	Tête métallique
obj	Objectif
r	Relatif
s	Sortie
simul	Simulé
stat	Stationnaire
trans	Transmise
v	Vis

Table des matières

Introduction	1
I Chapitre I : Génie chimique, micro-ondes et carbure de silicium	7
I.1 Le carbure de silicium	9
I.1.1 Définition et structure cristalline	9
I.1.2 Procédés de fabrication	10
I.1.3 Propriétés mécaniques, thermiques et chimiques	11
I.1.4 Applications	13
I.2 Ondes électromagnétiques et technologies micro-ondes	14
I.2.1 Propagation des ondes électromagnétiques	15
I.2.2 Réglementations sur les utilisations micro-ondes	20
I.2.3 Structure d'un équipement micro-ondes	21
I.2.3.a Générateur micro-ondes	21
I.2.3.b Eléments de liaison	22
I.2.3.c Eléments d'adaptation	24
I.2.4 Chauffage par hystérésis diélectrique	26
I.2.4.a Propriétés diélectriques et magnétiques	26
I.2.4.b Interaction micro-ondes-matière	27
I.2.4.c Polarisation diélectrique	28
I.2.4.d Puissance électromagnétique	30
I.2.4.e Influence de la fréquence	32
I.2.4.f Influence de la température	34
I.2.5 Mesure des propriétés diélectriques et magnétiques	35
I.2.5.a Méthode de mesure en espace libre	36
I.2.5.b Méthode en ligne de transmission	37
I.2.5.c Méthode en cavité résonnante	37
I.2.6 Spécificités thermiques et avantages du chauffage par micro-ondes	38
I.3 Procédés chimiques en continu sous micro-ondes	41
I.3.1 Procédés utilisant des équipements commerciaux	43
I.3.2 Procédés développés au niveau des laboratoires	45
I.3.3 Procédés utilisant du carbure de silicium	52
I.4 Conclusion	55
II Chapitre II : Caractérisation diélectrique et magnétique des matériaux employés	57
II.1 Données issues de la bibliographie	59
II.1.1 Permittivité de l'eau en fonction de la température	59
II.1.2 Permittivité de l'éthanol en fonction de la température	61

II.2	Méthodes expérimentales de mesure des propriétés diélectriques	62
II.2.1	Méthode de la sonde coaxiale	62
II.2.1.a	Principe de mesure	63
II.2.1.b	Avantages et inconvénients de la méthode	65
II.2.1.c	Dispositif expérimental	65
II.2.1.d	Protocole de mesure	66
II.2.2	Méthode des petites perturbations en cavité résonnante	67
II.2.2.a	Paramètres de la cavité.....	67
II.2.2.b	Principe de mesure	68
II.2.2.c	Avantages et inconvénients de la méthode	72
II.2.2.d	Dispositif expérimental et protocole	72
II.3	Résultats expérimentaux obtenus	73
II.3.1	Mesures en fréquence à température fixe par la méthode de la sonde coaxiale.	73
II.3.1.a	Le carbure de silicium (SiC).....	73
II.3.1.b	Le toluène.....	79
II.3.2	Mesures en température à fréquence fixée par la méthode des petites perturbations en cavité résonnante	80
II.3.2.a	Le carbure de silicium (SiC).....	80
II.3.2.b	Le toluène.....	82
II.4	Mesure des propriétés magnétiques.....	83
II.5	Conclusion	84
III	Chapitre III : Etude des interactions micro-ondes/SiC/fluide et optimisation énergétique	85
III.1	Introduction	87
III.2	Equations générales pour la modélisation du chauffage micro-ondes d'un réacteur continu	88
III.2.1	Propagation de l'onde électromagnétique	88
III.2.2	Transferts thermiques	89
III.2.3	Hydrodynamique	90
III.3	Dispositif expérimental.....	91
III.4	Modélisation de la répartition énergétique dans le SiC	92
III.4.1	Influence de la structure de l'applicateur	93
III.4.2	Effet de la distance entre le court-circuit et la charge à chauffer	96
III.4.3	Simulation de différentes formes d'objets en SiC.....	99
III.4.4	Influence des dimensions de la charge dans l'applicateur	101
III.4.4.a	Influence de la hauteur de l'objet.....	101

III.4.4.b	Influence de la longueur de l'objet	103
III.4.5	Paramètres physiques influençant la modélisation.....	105
III.4.6	Validation expérimentale	106
III.4.6.a	Vérification de l'homogénéité du chauffage.....	107
III.4.6.b	Influence de la position du court-circuit	108
III.4.6.c	Comparaison simulation et expérience	109
III.5	Interactions micro-ondes/SiC/fluides	111
III.5.1	Tests expérimentaux.....	111
III.5.2	Simulation du chauffage micro-ondes de creusets cylindriques remplis d'un fluide stagnant.....	117
III.5.3	Simulation de chauffage de réacteurs en SiC avec différentes géométries.....	121
III.6	Conclusion	125
IV	Chapitre IV. Conception et mise en œuvre d'un réacteur prototype.....	127
IV.1	Description du réacteur prototype	129
IV.2	Etude de l'influence de différents facteurs par simulation	131
IV.2.1	Influence de la nature diélectrique du solvant.....	132
IV.2.1.a	Distribution du champ électrique le long du guide d'onde.....	132
IV.2.1.b	Profil de température dans le réacteur.....	137
IV.2.2	Influence du ratio volumique entre le fluide et le SiC	139
IV.2.3	Influence de la disposition du réacteur dans le guide d'ondes.....	141
IV.2.4	Simulation du réacteur rempli d'un fluide en circulation	153
IV.2.4.a	Configuration deux entrées-sorties	155
IV.2.4.b	Configuration une entrée-une sortie.....	158
IV.2.5	Minimisation de la puissance micro-ondes réfléchie	161
IV.3	Performances thermiques du réacteur prototype	164
IV.3.1	Configuration d'un seul réacteur avec une entrée-une sortie.....	164
IV.3.2	Configuration de deux réacteurs en série	169
IV.3.3	Modélisation thermique du réacteur SiC.....	173
IV.3.3.a	Définition du système d'étude et hypothèses du modèle.....	174
IV.3.3.b	Bilan énergétique	175
IV.3.3.c	Estimation des pertes thermiques du système.....	176
IV.3.3.d	Validation du modèle thermique du système.....	179
IV.3.3.e	Discussion	183
IV.3.3.f	Synthèse	185
IV.4	Mise en œuvre d'une réaction chimique dans le réacteur SiC sous micro-ondes ...	186

IV.4.1	Choix de la réaction.....	186
IV.4.2	Choix du catalyseur.....	188
IV.4.3	Mode opératoire général de la réaction de diestérification	189
IV.4.3.a	Dispositif expérimental.....	189
IV.4.3.b	Protocole expérimental et calcul du rendement	190
IV.4.4	Résultats et discussion.....	191
IV.4.4.a	Etude préliminaire - Réaction auto-catalysée	191
IV.4.4.b	Réaction catalysée par l'acide sulfurique.....	192
IV.5	Conclusion	195
	Conclusion générale	197
	Références bibliographiques	203
	Annexes	231

Introduction

Au cours du XX^e siècle, l'industrie chimique a considérablement évolué, notamment durant la deuxième guerre mondiale. De nos jours, les produits domestiques ou industriels sont, en grande partie, étroitement liés à l'industrie chimique. La présence de la chimie dans notre vie quotidienne est indéniable. Ce développement a également un côté sombre, de nombreux effets secondaires néfastes sur l'environnement et sur la santé ont émergé. Une partie des substances produites sont toxiques et consomment d'énormes quantités d'énergie fossile. De ce fait, l'image de l'industrie chimique a été particulièrement assombrie. D'une part, certaines industries rejettent par négligence ou accidentellement des déchets chimiques ou des substances dangereuses dans la nature (le sol, l'air et les milieux aquatiques) sans pré-contrôle. D'autre part, de nombreux accidents industriels ont marqué les esprits et causé d'importants dégâts humains et écologiques, par exemple en France, l'explosion de l'usine AZF de Toulouse en 2001, ou l'incendie de l'usine SBM Formulation à Béziers en juin 2005.

La propagation de la pollution et la raréfaction prévue des ressources fossiles ont réveillé les consciences. Il est préférable d'éviter la formation de déchets que de les traiter ou les nettoyer après leur formation. Cette prise de conscience a permis de comprendre que l'avenir de l'industrie chimique réside dans le développement durable répondant aux exigences environnementales et sociétales. Le premier sommet des Nations Unies abordant la question de « l'Homme et l'Environnement » a eu lieu en 1972 à Stockholm en Suède, suite auquel des réflexions et des recherches ont été engagées sur une éventuelle réforme de la chimie. Au début des années 90, le concept de la chimie durable ou couramment appelée chimie verte est apparu comme une mesure pour la diminution de la pollution et la préservation des écosystèmes. L'agence américaine pour la protection de l'environnement a proposé la définition suivante de la chimie verte (en 1991): « La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. ». C'est une philosophie de l'ingénierie chimique, qui a pour but l'élaboration de procédés minimisant l'utilisation et la génération des substances dangereuses tout en étant économes en énergie. C'est une chimie qui s'engage à mieux respecter l'environnement et le bien-être économique et social.

Ronald Breslow (2001), un chimiste américain, a déclaré «la chimie verte existe car la chimie est la science qui introduit de nouvelles substances dans le monde, donc nous avons la responsabilité de leur impact dans le monde » (Ronald Breslow, 2001). Globalement, la chimie verte consiste en l'usage de réactifs et catalyseurs non-toxiques ainsi que l'utilisation de matières premières renouvelables, l'emploi de sources d'énergie non-polluantes et économes, l'usage de solvants écologiques ou recyclables, la limitation de la formation de déchets, et enfin l'amélioration de la sécurité des procédés et la prévention des accidents. A l'heure actuelle, au niveau de l'industrie chimique, il y a un réel besoin de remplacer les procédés traditionnels par des procédés durables, en utilisant des méthodes innovantes et des sources d'énergie alternatives.

Cette thèse s'inscrit dans le vaste domaine du génie des procédés durables. Elle contribue à un projet dénommé SICMO, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), dans le cadre d'un programme CD2I (Chimie Durable- Industries Innovation 2013), proposant la conception et le développement de procédés sous micro-ondes utilisant un réacteur continu intensifié. Ce réacteur devra permettre la mise en œuvre de réactions chimiques, en garantissant un chauffage rapide à des hautes températures. De plus, il sera plus «universel» que les réacteurs micro-ondes déjà existants. Il devra permettre de chauffer n'importe quel milieu réactionnel, qu'il soit bon ou peu absorbant de l'énergie électromagnétique. Cela signifie que, la puissance micro-ondes absorbée au cours de la réaction, sera très peu ou pas affectée par l'évolution chimique du milieu réactionnel. A cette fin, le réacteur sera conçu à partir d'une céramique synthétique, le carbure de silicium (SiC) connu pour être un bon absorbant des ondes électromagnétiques. Les réactifs, quelle que soit leur nature, seront essentiellement chauffés par transfert de chaleur depuis les parois du réacteur en SiC, grâce à son effusivité thermique particulièrement élevée. L'avantage d'un chauffage rapide par micro-ondes sera ainsi conservé. Le SiC est également un matériau très résistant chimiquement, thermiquement et mécaniquement.

L'intensification du procédé est réalisée par le choix de la géométrie du réacteur et son positionnement dans le champ électromagnétique, qui influencent les transferts de chaleur, l'hydrodynamique et la distribution de l'énergie électromagnétique dans le système. La taille des réacteurs micro-ondes est communément restreinte par la faible profondeur de pénétration des ondes électromagnétiques dans la majorité des matériaux, une grandeur qui sera détaillée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Le présent réacteur fonctionnera en flux continu, afin d'avoir une production plus importante, mais également pour développer un procédé plus sécurisé et moins coûteux. Le projet SICMO se déroule sur 48 mois (Avril 2014 – Mars 2018).

Compte-tenu de la pluridisciplinarité du projet, ce dernier regroupe cinq partenaires au total : le Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC - EA 4704) de l'INSA Rouen, le Laboratoire de Génie Chimique (LGC - UMR 5503) de Toulouse, le Laboratoire PLASMA et Conversion d'Énergie (LAPLACE - UMR 5213) de Toulouse, le Laboratoire Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR - EA 4297) de l'UTC/ESCOM de Compiègne et un industriel MERSEN BOOSTEC (une SME) spécialisé dans la fabrication et la commercialisation du carbure de silicium.

L'équipe « Intensification des procédés » du LSPC, qui s'intéresse depuis deux décennies au développement des procédés utilisant le chauffage par micro-ondes, ainsi que le groupe de recherche sur l'électromagnétisme (GRE) de LAPLACE, se focalisent sur la caractérisation diélectrique et magnétique du SiC, ainsi que sur certains solvants et milieux réactionnels. Ils étudient également par modélisation et expérimentation, l'interaction micro-onde/SiC/milieu réactionnel et enfin mettent en place l'installation de la globalité des équipements micro-ondes. Le LGC, un leader en France dans le domaine de la micro-structuration, se penche sur l'aspect intensification et sur la caractérisation hydrodynamique du réacteur conçu. MERSEN BOOSTEC, un partenaire du LGC depuis 2007, est un spécialiste dans la production et l'assemblage de pièces en SiC. Il fournit et usine les pièces en SiC nécessaires aux caractérisations réalisées par le LSPC et le LAPLACE. Il est également responsable de la fabrication du réacteur en SiC. L'équipe du TIMR, des chimistes exerçant dans le domaine de la chimie verte et le développement durable, a pour mission de tester le réacteur mis au point, avec des synthèses organiques impliquant en priorité des espèces d'origine biosourcée.

Le procédé micro-ondes développé au cours de ce projet sera conçu pour surmonter certaines des limitations auxquelles sont confrontés les procédés micro-ondes existants. La chimie sous micro-ondes utilise le principe d'un chauffage volumique sans contact et direct du milieu réactionnel tout en évitant de chauffer le réacteur, celui-ci étant généralement constitué d'un matériau très peu absorbant des ondes électromagnétiques (verre, quartz, téflon, etc.). Cette particularité confère à ce mode de chauffage, de nombreux avantages par rapport au chauffage conventionnel, tel un chauffage ciblé et rapide des réactifs, entraînant ainsi des réductions notables des temps de réactions avec, dans certains cas, une nette diminution des produits secondaires indésirables (Abramovitch, 1991; Caddick, 1995; Kingston et al., 1997; Baxendale et al., 2006; Larhed and Olofsson, 2006; Loupy, 2006; Kappe et al., 2012). Il est également possible d'utiliser des solutions concentrées, des réactifs purs ou même supportés, réduisant ainsi l'utilisation de solvants et la production de déchets (Loupy et al., 1993; Petit et al., 1992;

Rechsteiner et al., 1993; Loupy et al., 1998; Varma, 1999; Loupy, 2004; Zhou et al., 2009). Tous ces bénéfices font que la chimie sous micro-ondes est en accord avec les principes de la chimie verte. Par ailleurs, chaque réactif interagit différemment de l'autre avec le champ électromagnétique selon ses propriétés diélectriques et magnétiques. En théorie, ceci implique, d'une part, la nécessité d'avoir un applicateur micro-ondes ajusté pour chaque milieu réactionnel. Il doit pouvoir s'adapter aux changements dans la composition de ce dernier au cours de la réaction chimique, afin d'avoir en permanence un chauffage optimal et minimiser les pertes d'énergie. En outre, il est nécessaire de noter que les matériaux apolaires et les gaz ne s'échauffent pas sous l'effet des micro-ondes. D'autre part, le réacteur est conçu en général en verre, quartz ou téflon, qui sont des matériaux ordinairement peu résistants à la pression ou aux hautes températures. L'ensemble fait que l'industrialisation de ce type de procédé est limitée par le manque d'adaptabilité du système, et reste spécifique à certains milieux réactionnels bons absorbants des ondes uniquement. Ce projet est donc novateur par l'utilisation du carbure de Silicium (SiC) pour la conception du réacteur. Il va ainsi permettre un chauffage sous micro-ondes rapide de tout milieu réactionnel indépendamment de sa nature diélectrique et magnétique, tout en étant robuste et résistant à l'agression chimique et thermique des réactifs, des catalyseurs et des produits de la réaction.

Dans le cadre de cette thèse, le présent travail se focalisera sur la caractérisation diélectrique du carbure de silicium, ainsi que sur le choix des paramètres optimaux de conception et de fonctionnement du réacteur. Nous caractériserons également l'ensemble de l'équipement micro-ondes, à l'aide d'expérimentations, modélisations et simulations. En conséquence, il est primordial d'intégrer au réacteur des capteurs adaptés de température, de pression et de puissance. Ces données sont indispensables pour l'étude et la bonne conduite du système, et permettront d'affiner la modélisation du procédé global. Ce travail de recherche est pluridisciplinaire et nécessite de nombreuses connaissances dans les domaines du génie des procédés, de l'électromagnétisme, des matériaux, de la thermique et de la synthèse chimique. Dans ce qui suit, nous présenterons les différentes phases qui mènent à l'élaboration du réacteur SiC et à l'intégralité du procédé micro-ondes.

Dans le premier chapitre, et afin de situer le contexte de notre étude, nous réaliserons une bibliographie où une partie sera consacrée au carbure de silicium, étant donné que ce matériau tient un rôle prépondérant dans les travaux de cette thèse. Nous aborderons également les mécanismes de propagation des ondes électromagnétiques, les constituants de base d'un système micro-ondes et le chauffage par hystérésis diélectrique. Enfin, nous présenterons une

vue d'ensemble sur les procédés continus sous micro-ondes existants et sur les méthodologies de conception de tels procédés. Dans le deuxième chapitre nous mesurerons les propriétés diélectriques et magnétiques du carbure de silicium et de certains milieux réactionnels qui sont utilisés au cours de ce travail. Ceci constituera une base de données indispensable pour la modélisation, sachant que ces données sont peu nombreuses ou inexistantes dans les publications scientifiques. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des interactions micro-ondes/réacteur SiC et à la conception d'un réacteur en SiC avec un design optimal et une optimisation énergétique du chauffage micro-ondes. Au cours du quatrième chapitre nous présenterons le réacteur prototype conçu pour la mise en place efficace de réactions chimiques indépendamment de la nature diélectrique des réactifs. Nous nous focaliserons sur la caractérisation thermique du réacteur ainsi que sur une description détaillée de l'ensemble du procédé mis au point. Nous détaillerons également les résultats des tests chimiques, menés en continu dans le réacteur, impliquant des matières premières renouvelables avec un fort intérêt industriel, faisant ainsi la preuve de la performance de l'ensemble du système.

Chapitre I : Génie chimique, micro-ondes et carbure de silicium

I.1 Le carbure de silicium

I.1.1 Définition et structure cristalline

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau relativement ancien, l'un des matériaux les plus durs. Il a été découvert fortuitement en 1824 par Johan Berzélius, alors qu'il essayait de synthétiser le diamant. C'est une céramique synthétique composée de silicium et de carbone. Il est l'un des plus anciens semi-conducteurs connus (HJ Round - Electrical world, 1907). Il a ensuite suscité beaucoup d'intérêts dans le domaine de la microélectronique. La liaison entre le silicium (Si) et le carbone (C) est une liaison covalente avec une hybridation sp^3 (figure I-1), compte tenu que tous les deux appartiennent à la colonne IV du tableau périodique. Au centre de chaque tétraèdre se trouve un atome de carbone qui est entouré de quatre atomes de silicium. Le carbure de silicium peut se cristalliser selon une multitude de formes avec différents arrangements des tétraèdres.

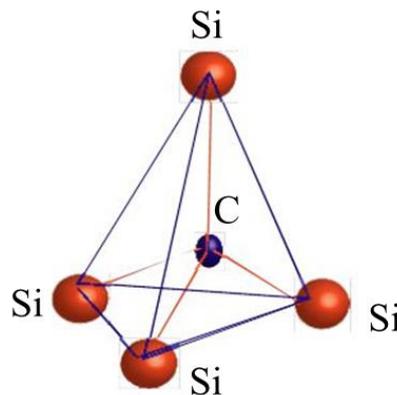


Figure I-1. Tétraèdre de SiC avec les liaisons sp^3 entre les atomes de silicium et de carbone.

La structure cristalline du SiC dépend de la technique de fabrication, et pourrait varier considérablement entre les échantillons obtenus à partir de différentes sources ou méthodes de production. On trouve des structures cubiques (β -SiC), mais aussi hexagonales (α -SiC) ou rhomboédriques (figure I-2). La notation de Ramsdell pour les polytypes de SiC spécifie le nombre de couches contenues dans une cellule unitaire, suivi d'une lettre pour indiquer le type de réseau cristallin : C, H ou R pour cubique, hexagonale ou rhomboédrique.

Plus de 200 polytypes ont été recensés. La forme α est la plus couramment rencontrée et elle est la plus stable pour des températures élevées (2000 °C). Auparavant, la forme β avait peu

d'utilisations commerciales. Cependant, aujourd'hui, elle est utilisée comme support pour des catalyseurs solides en raison de son importante surface spécifique par rapport à la forme α .

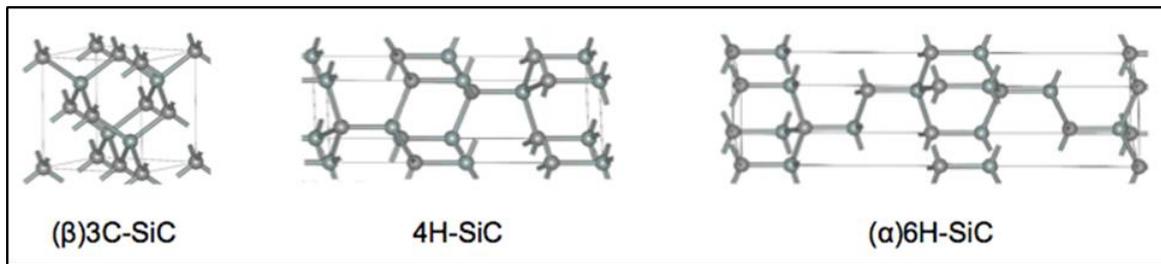


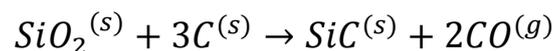
Figure I-2. Les polytypes de SiC les plus courants.

I.1.2 Procédés de fabrication

Dans la littérature, on trouve de nombreuses méthodes de synthèse du SiC. Les plus utilisées sont le procédé Acheson (2600 °C – 2700 °C) qui produit des masses irrégulières du α -SiC, utilisé essentiellement comme un abrasif. On trouve également le processus Lely (2600 °C) qui utilise des impuretés de SiC pour donner naissance à des cristaux α -SiC de bonne qualité. Récemment d'autres méthodes ont apparues, on peut citer :

- Le transport physique de vapeur (PVT) ou la méthode Lely modifiée,
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD),
- Le traitement sol-gel,
- Le procédé d'alliage mécanique,
- La synthèse de SiC assistée par micro-ondes.

Le carbure de silicium fourni par MERSEN BOOSTEC est labélisé SiC BOOSTEC®. C'est une céramique poly-cristalline de type α -SiC obtenue par frittage sans pression. Il est élaboré selon le procédé Acheson, en suivant plusieurs étapes. Tout d'abord la poudre de base de SiC est synthétisée à partir d'un mélange de charbon et de sable fin (SiO_2), chauffé à 2200 °C. Il se produit la réaction suivante :



Cette poudre est ensuite conditionnée (broyage) pour l'obtention de grains de taille homogène (50 μm), auxquels on ajoute des additifs (< 1 % massique) pour une meilleure compactibilité de la poudre. Cette dernière subit ensuite un pressage isostatique (presse hydraulique, 1400 bar) pour la mise en forme de pièces grossières de simples géométries. Ce procédé, sans élévation

de température, garantie la formation de pièces homogènes en densité et en performance. Pour minimiser les coûts de matériaux et d'usinage, un outillage est utilisé, permettant d'obtenir une pièce la plus proche possible de la géométrie finale.

L'étape suivante est l'usinage des pièces pressées crues «Green Machining ». A ce stade, le choix du liant, utilisé précédemment, aura une influence majeure. La céramique est usinée, si nécessaire, pour obtenir la forme finie voulue pour la pièce. Ensuite, ces pièces vont subir un traitement thermique ($T > 2000\text{ °C}$) sous atmosphère contrôlée, dénommé frittage, qui va conférer au SiC ses propriétés thermomécaniques. Finalement, vient l'étape des finitions et de nettoyage. Un outil diamant est toujours nécessaire en cas de reprise d'usinage après frittage.

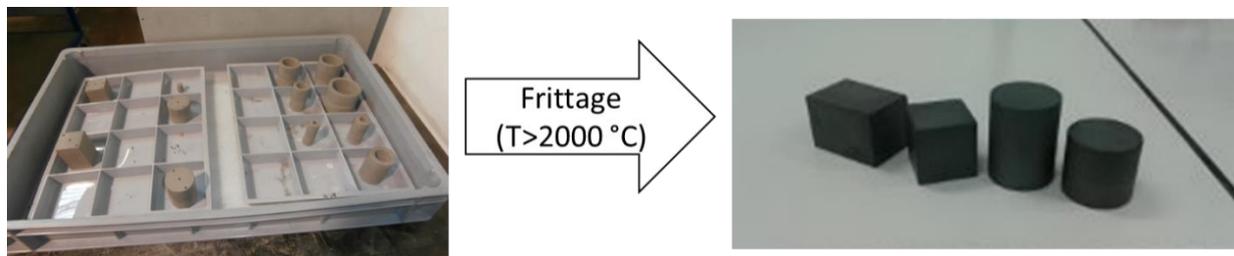


Figure I-3. Pièces en SiC BOOSTEC®, avant et après frittage.

I.1.3 Propriétés mécaniques, thermiques et chimiques

Le tableau I-1 regroupe certaines caractéristiques fondamentales du SiC BOOSTEC®. Les propriétés mécaniques du carbure de silicium, typiques d'une céramique, sont particulièrement intéressantes. Il possède une excellente résistance à l'usure mécanique, compte tenu de sa dureté et de sa rigidité. C'est également ce qui le rend difficile à usiner. Il se caractérise également par une faible ténacité le rendant difficile à manipuler, notamment avec l'absence de déformation plastique avant la rupture compte tenu de ses modules de Young et Poisson (Haussonne, 2005; Boch, 2001). Dans les céramiques en général, une fissure peut provoquer la rupture totale de la pièce.

Le carbure de silicium se caractérise par d'excellentes propriétés thermiques, telle une conductivité thermique élevée et un faible coefficient de dilatation thermique. Le SiC ne possède pas de température de fusion (C. Raynaud, 2007) rappelant ainsi le comportement du diamant. Il subit une sublimation à pression atmosphérique vers une température de l'ordre de 2700 °C .

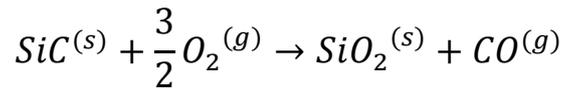
CARBURE DE SILICIUM **BOOSTEC®**

GENERAL	CARACTERISTIQUES	Température	Valeur typique	Unité
• SiC fritté	<i>Masse volumique théorique</i>	20°C	3,21	10 ³ kg/m ³
	<i>Masse volumique apparente</i>	20°C	3,15+/-0,05	10 ³ kg/m ³
• Matériau léger	<i>Porosité totale (entièrement fermée)</i>	20°C	< 3,5	%
	<i>Coefficient de dilatation thermique</i>	-200°C	0,08	10 ⁻⁶ /°C
• Stabilité thermomécanique exceptionnelle		20°C	2,2	10 ⁻⁶ /°C
		500°C	4,8	10 ⁻⁶ /°C
		1000°C	6	10 ⁻⁶ /°C
• Résistance à la rupture élevée	<i>Conductivité thermique</i>	-200°C	163	W/m.K
		20°C	180	W/m.K
		500°C	66	W/m.K
		1000°C	39	W/m.K
• Excellente résistance à la corrosion et à l'abrasion	<i>Chaleur spécifique</i>	-200°C	42	J/kg.K
		20°C	680	J/kg.K
		500°C	1040	J/kg.K
		1000°C	1180	J/kg.K
• Conductivité thermique élevée, proche de celle de l'aluminium	<i>Résistance aux chocs thermiques (ΔTc)</i>		325	°C
	<i>Température limite d'utilisation</i>			
	- sous air		1450	°C
	- sous gaz neutre		1800	°C
	<i>Dureté Vickers (charge 500g)</i>	20°C	22	GPa
	<i>Flexion biaxiale: DIN EN 1288-1 & 5</i>	20°C		
	<i>Résistance à la rupture</i>		400	MPa
	<i>Module de Weibull</i>		11	
	<i>Résistance mécanique: traction</i>	20°C	210	MPa
	<i>Résistance mécanique: compression</i>	20°C	3000	MPa
	<i>Ténacité K_{1C}</i>	20°C	3	MN.m ^{-3/2}
	<i>Module d'Young</i>	-200 à 1000°C	420	GPa
	<i>Module de cisaillement</i>	-200 à 1000°C	180	GPa
	<i>Coefficient de Poisson</i>	-200 à 1000°C	0,16	
<i>Résistivité électrique</i>				
- 0,01 V/mm	20°C / 200°C	10 ⁵ / 10 ³	Ω.m	
- 100 V/mm	20°C	10 ³	Ω.m	
<i>Emissivité</i>	-200 à 300°C	0,7		
<i>Dégazage: ESA ECSS-Q-70-02A</i>				
- TML (perte de masse totale)		0,01	%	
- CVCM (matériau volatil condensable collecté)		0,00	%	

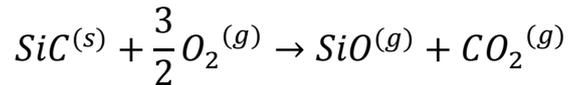
caractéristiques typiques rev: 00 20121114

Tableau I-1 Fiche technique du SiC BOOSTEC® (MERSEN BOOSTEC).

Le SiC est souvent connu comme étant inerte chimiquement. En effet, il possède une résistance exceptionnelle aux environnements corrosifs (acides, bases, métaux,..). Dans la littérature scientifique, deux types d'oxydations y sont distinguées, l'oxydation passive et l'oxydation active (Chermant, 1989 ; Ogura and Morimoto, 2002; Herdrich et al., 2005). La première, favorisée par de hautes pressions partielles d'oxygène, crée une couche de silice protectrice à la surface du SiC. Elle contribue à sa protection contre les milieux corrosifs. En dessous de 300 °C, la réaction est très lente et se produit selon l'équation suivante :



L'oxydation active se traduit à la surface par le passage du SiC de la phase solide à la phase gazeuse. Ce phénomène se produit dans les conditions de faible pression partielle d'oxygène et à haute température (< 1000 °C). Cependant, le carbure de silicium conserve sa structure et ses caractéristiques mécaniques.



I.1.4 Applications

Compte tenu de ses propriétés physiques très intéressantes, le carbure de silicium est utilisé dans diverses applications à hautes températures et dans les milieux hostiles. C'est un semi-conducteur largement utilisé dans le domaine de l'aérospatial, de l'industrie nucléaire, ou en électronique. Il est également utilisé comme support de catalyseurs (tels que les mousses) et dans de nombreux composants vitaux dans l'industrie chimique. Récemment, le carbure de silicium a été utilisé pour la fabrication de microréacteurs étanches pour des réactifs gazeux (corrosifs) à haute température (700 °C) et dans des environnements difficiles. C'est un matériau qui résiste bien à la corrosion, même aux substances très agressives. Même les acides concentrés, les bases ou le chlore ont un impact négligeable sur lui. Il réduit également l'usure et l'érosion en raison de sa dureté élevée et de sa stabilité vis-à-vis de la chaleur.

De plus, de par ses bonnes propriétés diélectriques, le carbure de silicium a suscité, ces dernières années, un fort intérêt en tant que matériau bon absorbant de l'énergie électromagnétique. C'est un matériau susceptible de choix utilisé en micro-ondes. La combinaison de la capacité élevée d'absorption de micro-ondes et l'effusivité thermique de SiC permet un échange de chaleur très rapide (Harris, 1995; Burgemeister et al., 1979; Slack, 1964). Ceci a donné lieu à des éventuelles utilisations du carbure de silicium dans les procédés chimiques sous micro-ondes, l'application sur laquelle notre étude va porter.

I.2 Ondes électromagnétiques et technologies micro-ondes

De nombreuses innovations scientifiques et techniques ont été accomplies durant la seconde guerre mondiale. Elles ont non seulement révolutionné la médecine, mais aussi la physique, les mathématiques et la chimie. La technologie micro-ondes a été également développée durant cette période pour les radio-télécommunications. Au début des années 40, l'énergie électromagnétique, dans les fréquences micro-ondes et plus précisément à 2,45 GHz, a été utilisée pour le chauffage et la cuisson d'aliments. Percy Lebaron Spencer a été le premier à exploiter les propriétés des micro-ondes dans le chauffage des aliments lorsqu'il travaillait chez Raytheon, une société spécialisée dans les technologies des radars. Cette dernière a déposé le brevet du four à micro-ondes en 1945. Le domaine industriel n'a intégré les micro-ondes qu'après les années 1950. On leur trouve des applications au niveau de l'industrie agro-alimentaire (lyophilisation, séchage, décongélation, pasteurisation, etc.), mais aussi dans la vulcanisation des caoutchoucs et bien d'autres utilisations. La synthèse organique sous micro-ondes est apparue au milieu des années 80. Le chauffage par hystérésis diélectrique, couramment dénommé chauffage par micro-ondes, est devenu très utilisé par la communauté scientifique et industrielle dans un court laps de temps. En effet, depuis sa première utilisation dans les années 80 (Gedye et al., 1986, 1988; Giguere et al., 1986), les publications scientifiques traitant de la synthèse organique et inorganique sous micro-ondes ne cessent d'augmenter de manière exponentielle, reflétant ainsi un certain engouement de la part des chimistes. Le génie des procédés ne s'est réellement intéressé à l'étude, l'optimisation et l'industrialisation des procédés micro-ondes que récemment. Le choix de la technologie micro-ondes ainsi que la conception du réacteur sont des paramètres très importants dans l'élaboration du procédé. Il est essentiel de comprendre le mécanisme de dégradation de l'énergie électromagnétique en chaleur dans les objets et matériaux à chauffer. Ainsi, une maîtrise de l'électromagnétisme est requise.

La mise en place d'un tel procédé requiert une approche pluridisciplinaire. De ce fait, dans cette partie, nous aborderons en premier temps, la façon dont l'énergie électromagnétique (EM) se propage dans les milieux et les équipements de base nécessaires pour la mise en place d'un procédé sous micro-ondes. Dans un second temps, nous détaillerons les mécanismes d'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière et la puissance dissipée dans celle-ci. La référence bibliographique principale utilisée dans cette partie est l'ouvrage de Metaxas and Meredith, 1983.

I.2.1 Propagation des ondes électromagnétiques

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques (EM) dont les fréquences sont comprises entre 300 MHz et 300 GHz. Elles comportent à la fois un champ électrique et magnétique oscillants perpendiculairement l'un à l'autre et perpendiculaires à la direction de la propagation (onde plane). Les équations de Maxwell décrivant la propagation harmonique libre d'une onde électromagnétique à travers un milieu sont données par :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -j \omega \mu \vec{H} \quad \text{Eq. I-1}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = j \omega \varepsilon \vec{E} \quad \text{Eq. I-2}$$

\vec{E} et \vec{H} sont respectivement le champ électrique et magnétique, ω est la fréquence angulaire, μ et ε sont respectivement la perméabilité complexe et la permittivité complexe du milieu. Les équations d'Helmholtz du champ électrique et magnétique pour une onde plane sont exprimées respectivement comme suit :

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} + \omega^2 \mu \varepsilon \vec{E} = \vec{0} \quad \text{Eq. I-3}$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} + \omega^2 \mu \varepsilon \vec{H} = \vec{0} \quad \text{Eq. I-4}$$

Avec $\omega^2 \mu \varepsilon = \beta^2$, le carré de la constante de propagation libre du milieu, β .

Ces équations sont obtenues à partir des équations différentielles reliant les champs électrique et magnétique aux inductions électrique \vec{D} et magnétique \vec{B} . Ces dernières ont été formulées par Maxwell (en 1873) à la suite des travaux de nombreux scientifiques (Ampère, Faraday, etc.). Elles peuvent être écrites sous la forme suivante (Metaxas and Meredith, 1983):

$$\text{Equation de Maxwell-Faraday: } \overrightarrow{rot.} \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{Eq. I-5}$$

$$\text{Equation de Maxwell-Ampère: } \overrightarrow{rot.} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad \text{Eq. I-6}$$

$$\text{Equation de Maxwell-Gauss: } \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad \text{Eq. I-7}$$

$$\text{Equation de Maxwell- Flux: } \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{Eq. I-8}$$

La célérité ou vitesse de propagation de l'onde v et l'impédance η qui caractérise la résistance du milieu au passage de l'onde, sont exprimées par les relations suivantes:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu \varepsilon}} \quad \text{Eq. I-9}$$

$$\eta = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \quad \text{Eq. I-10}$$

Dans le vide ou l'air : $\varepsilon = \varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ et $\mu = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$.

$$v_0 = c = 300 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1} \text{ et } \eta_0 = 377 \Omega.$$

Pour résoudre les équations différentielles, il est nécessaire de connaître et appliquer les conditions aux limites d'interfaces. Dans le cas où l'onde électromagnétique passe d'un milieu homogène 1 ayant les caractéristiques μ_1 et ε_1 à un autre milieu homogène 2 de caractéristiques μ_2 et ε_2 , les champs électrique et magnétique subissent des variations ou discontinuités à l'interface I. La condition de continuité à l'interface I commune aux deux milieux est une continuité des composantes tangentielle de E et normale de H à I (condition de transmission), et s'écrit (Metaxas and Meredith, 1983):

$$E_t^1|_I = E_t^2|_I \quad \text{Eq. I-11}$$

$$H_n^1|_I = H_n^2|_I \quad \text{Eq. I-12}$$

Les indices t et n indiquent respectivement les composantes tangentielle et normale à I. $E^{(i)}$ et $H^{(i)}$ indiquent les valeurs aux limites de I dans chacun des deux milieux. Dans le cas où la condition aux limites de l'onde EM est un conducteur parfait, un cas très fréquent dans la propagation guidée, on aura:

$$E_t|_J = 0 \quad \text{Eq. I-13}$$

$$H_n|_J = 0 \quad \text{Eq. I-14}$$

En application, et afin de transmettre l'énergie électromagnétique d'un point à un autre avec un minimum de pertes et dispersions, l'onde électromagnétique est habituellement contrainte à se propager dans un espace confiné à l'intérieur d'un matériau conducteur tel que les métaux. C'est une propagation dite guidée. La réflexion des ondes EM à la surface du matériau conducteur conduit à l'apparition de différents modes de propagation. Ces derniers représentent les solutions des équations différentielles Eq. I-3 et Eq. I-4.

Comme vu précédemment, dans les ondes planes en propagation libre selon l'axe z (figure I-4.a), les champs électrique et magnétique sont normaux à la direction de la propagation de l'onde ($E_z = H_z = 0$). C'est un mode de propagation transverse électromagnétique TEM. Dans

les propagations guidées, ce mode n'est possible que s'il y a au moins deux conducteurs séparés par un isolant, portés à des potentiels électriques différents (tel que les lignes de transmission). Dans le cas d'un seul conducteur au potentiel nul, c'est soit le champ électrique ou le champ magnétique qui est perpendiculaire au sens de la propagation dans le guide ($E_z = 0$ ou $H_z = 0$). Ils sont désignés respectivement par mode transverse électrique TE ($E_z = 0$) et mode transverse magnétique TM ($H_z = 0$). Dans la figure I-4.b, les courbes bleues et rouges sont respectivement tangentes aux vecteurs de E et H quand l'onde électromagnétique est confinée dans un conducteur creux de section rectangulaire. Pour les différents modes TE et TM, il existe une certaine fréquence, appelée fréquence de coupure, en dessous de laquelle ils ne se propagent pas. Dans certains cas, la présence d'un ou plusieurs obstacles peut perturber l'uniformité de la ligne de la propagation guidée où elle génère des conditions aux limites supplémentaires pour le champ électromagnétique. Ce dernier comportera des composantes longitudinales de E et H non nulles simultanément ($E_z \neq 0$ et $H_z \neq 0$). Ces solutions sont dites modes hybrides.

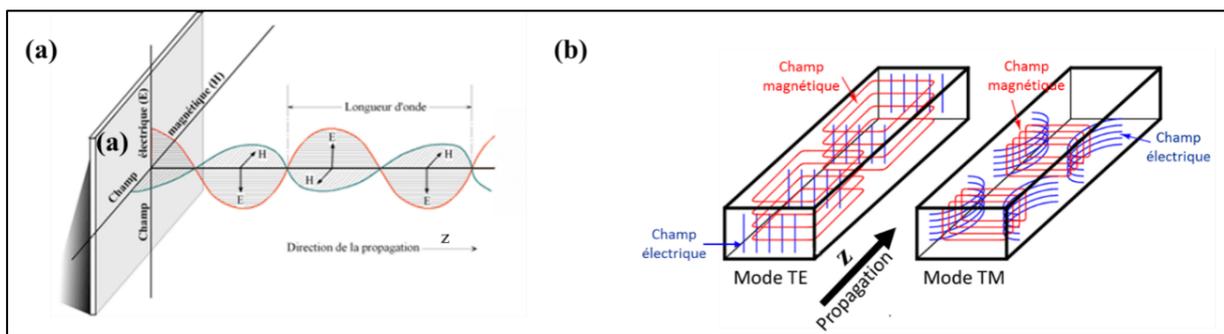


Figure I-4. Schéma de propagation d'une onde électromagnétique (a. libre, b. guidée).

Pour guider les ondes, deux structures principales sont utilisées, les lignes de transmission et les guides d'ondes. Une ligne de transmission est un ensemble de deux conducteurs ou plus séparés par un matériau isolant. Le mode de propagation des ondes électromagnétiques dans ces structures est de type TEM. Quand la distance entre les deux conducteurs n'est plus négligeable devant la longueur d'onde, d'autres modes peuvent apparaître (phénomène vibratoire). Les lignes de transmission sont conçues avec des dimensions bien définies de manière à éviter ce phénomène. Les plus performantes sont celles qui engendrent un minimum de pertes par effet Joule causées par la résistance propre des conducteurs et de l'isolant au passage de l'onde électromagnétique. Elles sont les plus simples à analyser et les plus couramment utilisées sont les câbles coaxiaux, les lignes bifilaires et les lignes micro-ruban.

Les guides d'ondes peuvent se présenter sous différentes formes et sont capables de renfermer un ou plusieurs modes de propagation TE, TM ou hybrides. Typiquement, ils se présentent sous forme de tubes métalliques creux avec des sections transversales circulaires ou rectangulaires (figure I-5). Ils peuvent être droits, courbés ou twistés. Pour un guide d'ondes dont la longueur suit l'axe z, l'ordre du mode de propagation se réfère à la configuration du champ. Il est donné par les indices entiers, m et n, correspondant respectivement au nombre de demi-longueurs d'ondes dans le grand et le petit côté de la section du guide, et s'écrit comme suit TE_{mn} et TM_{mn} .

Dans le cas où plusieurs modes de propagation existent dans un guide, le mode ayant la plus basse fréquence est dénommé mode fondamental. Les autres modes sont dits modes d'ordre supérieur.

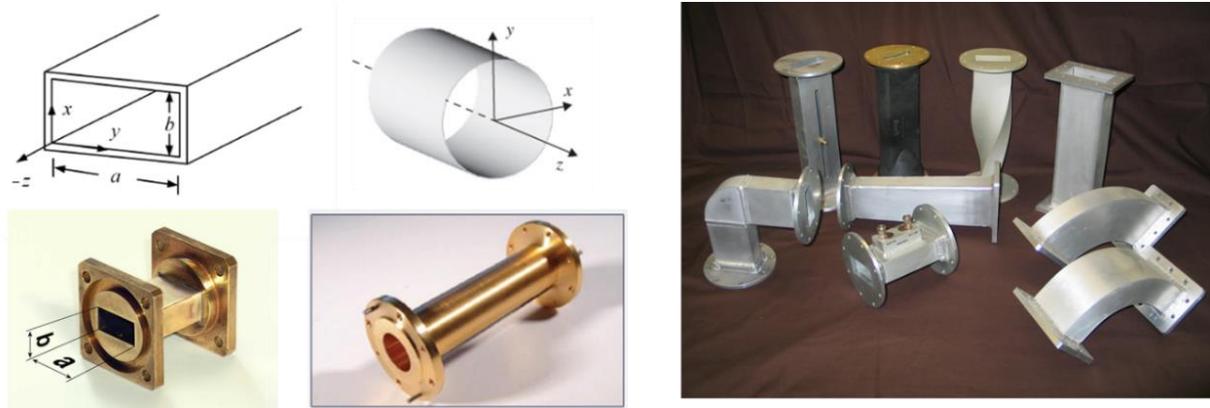


Figure I-5 Schémas et images de guides d'onde de section rectangulaire ou circulaire.

Contrairement aux lignes de transmission, les guides d'ondes se caractérisent par la présence d'une fréquence de coupure (f_c). Elle est spécifique à la section transversale du guide d'ondes, et agit comme un filtre pour les fréquences plus basses que celle-ci. La propagation harmonique dans le guide ne se produit que si la constante de propagation longitudinale β est supérieure à la propagation de coupure β_c ($\beta > \beta_c$). Les modes non-propagateurs, qui s'atténuent dans le guide d'ondes de manière exponentielle, sont dits évanescents.

Pour un guide d'ondes de section rectangulaire et de dimensions intérieures a x b (où a est le côté le plus long), la fréquence de coupure f_c dans le guide pour un mode donné (m et n données) est exprimée par la relation suivante :

$$f_{c(mn)} = \frac{1}{2\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2} \quad \text{Eq. I-15}$$

La propagation guidée dans un guide d'onde rectangulaire s'écrit comme suit :

$$\beta_g^2 = \beta^2 - \beta_c^2 \quad \text{Eq. I-16}$$

$$\beta_g = \sqrt{\beta^2 - \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad \text{Eq. I-17}$$

Pour un guide d'onde WR-340 rempli d'air ($a = 2b = 3,40$ pouces), le mode fondamental est le TE_{10} avec une fréquence de coupure :

$$f_{c(10)} = \frac{c}{2a} = 1,375 \text{ GHz} \quad \text{Eq. I-18}$$

$$\beta_g = \sqrt{\beta^2 - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} \quad \text{Eq. I-19}$$

Certains guides d'ondes comportent des fentes ou des ouvertures pour de nombreuses raisons pratiques (insertion d'un objet à chauffer, un capteur, etc.). La localisation, la forme et la direction de la fente doivent être choisies de manière à ne pas perturber la propagation des ondes dans le guide ou causer une fuite d'ondes à l'extérieur. La fente doit être bien orientée de manière à ne pas couper ces lignes de courants dans les parois du guide d'ondes, mais doit leur être parallèle (figure I-6). Sinon elle causera un rayonnement électromagnétique et agira comme une antenne émettant les ondes en dehors du guide (une fente radiante). Des calculs préalables doivent être effectués pour prévenir toute fuite d'ondes, qui pourrait être nocive pour l'être humain. C'est pour cela qu'il existe des lois qui réglementent la manipulation et l'exposition aux ondes électromagnétiques.

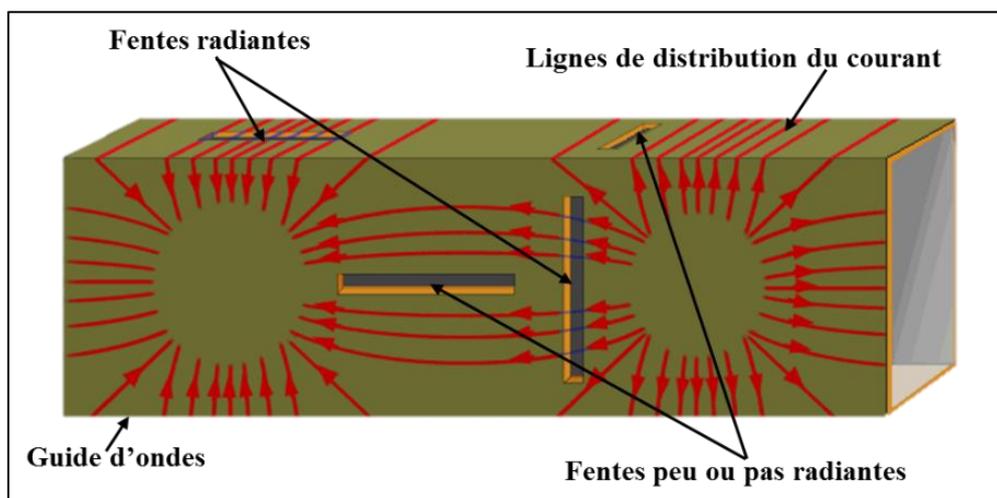


Figure I-6. Schéma illustrant divers arrangements de fentes dans un guide d'onde de section rectangulaire.

I.2.2 Réglementations sur les utilisations micro-ondes

Le sentiment d'insécurité vis-à-vis des effets nocifs des micro-ondes et des télécommunications s'est accru en parallèle avec l'expansion des procédés micro-ondes à usage commercial et domestique. Des lois et normes ont dû être mises en place pour la surveillance et le contrôle de ses applications et protéger les travailleurs contre les risques dus aux champs électromagnétiques. Le comité européen de normalisation CEN a établi des normes techniques reconnaissables avec leur préfixe EN, afin de réglementer l'utilisation des ondes électromagnétiques et limiter les risques d'exposition pour les humains et les biens.

Pour le domaine industriel, scientifique et médical, quelques bandes de fréquences seulement sont autorisées et sont dites bande ISM (Tableau I-2). Elles ont été définies par l'union internationale des télécommunications (IUT) pour prévenir toutes interférences avec d'autres équipements et installations. En Europe c'est la norme EN 55011 qui les spécifie. Dans la bande ISM, certaines fréquences nécessitent une autorisation spéciale en Europe, telle que la 915 MHz. Industriellement, la fréquence la plus répandue est la 2,45 GHz, la fréquence de fonctionnement des fours micro-ondes domestiques. Elle est notamment utilisée dans la plus grande majorité des procédés chimiques. Le choix de la fréquence dépend également du coût et la dimension de la cavité.

Fréquence	Bande de fréquence
6.78 MHz	6.765–6.795 MHz
13.56 MHz	13.553–13.567 MHz
27.12 MHz	26.957–27.283 MHz
40.68 MHz	40.66–40.7 MHz
433.92 MHz	433.05–434.79 MHz
915 MHz	902–928 MHz
2.45 GHz	2.4–2.5 GHz
5.8 GHz	5.725–5.875 GHz
24.125 GHz	24–24.25 GHz
61.25 GHz	61–61.5 GHz
122.5 GHz	122–123 GHz
245 GHz	244–246 GHz

Tableau I-2. Bande de fréquences ISM donnée par l'IUT.

L'exposition humaine aux rayonnements électromagnétiques est également soumise à des réglementations regroupées dans la norme EN 50166. En France, le seuil maximal des fuites d'ondes électromagnétiques d'un appareil est fixé par la norme C73.601 datant de 1999. Elles doivent être inférieures à $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$, correspondant à un champ électrique de 137 V.m^{-1} , mesuré à 5 cm de l'appareil. Cette norme a été renforcée en 2013 puis en 2016, pour les

appareils neufs (à la sortie de l'usine) par la norme NF EN 60335-2-25 (Classement C 73-825), en augmentant la marge de sécurité des fuites accidentelles à $0,15 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 5 cm.

I.2.3 Structure d'un équipement micro-ondes

Habituellement, quelle que soit son application, scientifique ou industrielle, un système de chauffage par micro-ondes est constitué de quatre principaux éléments: la charge (ou l'objet) à chauffer, un générateur qui convertit l'énergie électrique en énergie électromagnétique, ainsi que des éléments de liaison et des éléments d'adaptation (Metaxas and Meredith, 1983; Roussy and Pearce, 1995).

I.2.3.a Générateur micro-ondes

La pièce maîtresse pour la génération des ondes électromagnétiques est un tube à vide. Le magnétron, avec une puissance de l'ordre du kilowatt, est le plus utilisé en applications industrielles et dans la recherche. Il est constitué de deux électrodes. Typiquement, l'anode est sous forme d'un tube cylindrique creux. Elle est composée de plusieurs cavités résonnantes, qui pourraient avoir différentes formes selon le magnétron. La cathode prend la forme d'une tige positionnée au centre de l'anode et est équipée d'un filament électrique permettant de la chauffer. Lorsque la cathode est chauffée, elle émet des électrons qui seront ensuite accélérés et redirigés vers l'anode, grâce à une différence de potentiel imposée entre les deux électrodes de plusieurs kilovolts (considérable pour un espace de quelques millimètres). Ainsi un champ électrique radial est créé (Metaxas and Meredith, 1983). Un aimant, dont les pôles sont positionnés aux extrémités de l'anode, génère un champ magnétique stable, parallèle à l'axe du cylindre et donc perpendiculaire au champ électrique (figure I-7).

Les deux champs combinés influencent le parcours des électrons, qui circulent sous forme d'un nuage d'électrons autour de la cathode avec une trajectoire cycloïdale, et qui vont aller ensuite interagir avec les cavités résonnantes de l'anode et les exciter. Dans cette dernière, les vibrations des électrons sont converties en oscillations électromagnétiques, qui vont être acheminées à travers une antenne reliée à l'une des cavités.

Les magnétrons sont conçus pour fonctionner dans une bande de fréquence donnée, dépendante de la géométrie et la périodicité des cavités dans l'anode. Il existe d'autres types de tubes à vide tels que le klystron. Basé sur le principe d'un tube hyperfréquence (linéaire), le klystron est un amplificateur permettant la génération de micro-ondes à des fréquences plus élevées. Conçu pour les radars, il est communément utilisé dans les domaines d'émissions radioélectriques.

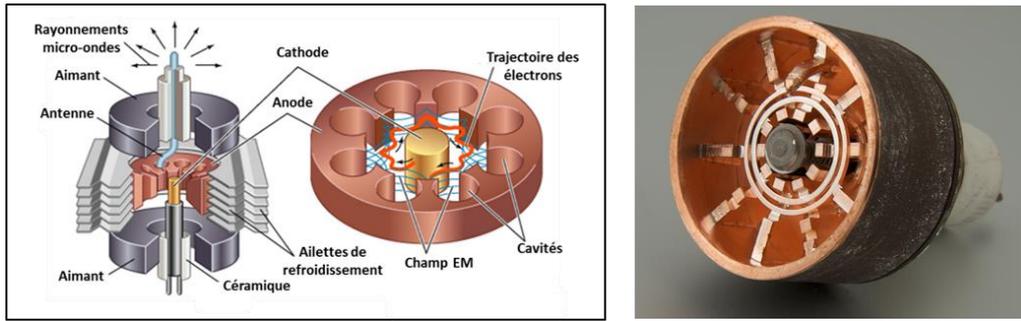


Figure I-7. Schéma et image d'un magnétron.

Un isolateur est un équipement largement utilisé pour la protection du magnétron. Il est constitué d'un circulateur relié à une charge d'eau. Le circulateur est un dispositif ayant deux ports principaux non-réciproques. Dans une direction, il génère une très faible atténuation de la propagation des ondes contrairement à l'autre sens pour lequel il génère une atténuation extrêmement élevée (Metaxas and Meredith, 1983). En général, un isolateur est inséré entre le générateur des micro-ondes et la charge, de manière à ce que les ondes réfléchies (non absorbées par la charge) soient déviées du générateur pour éviter sa défaillance. Les ondes réfléchies sont redirigées par le noyau de ferrite contenu dans le circulateur vers la charge à eau pour être intégralement dissipées.

I.2.3.b Eléments de liaison

Les éléments de liaison sont ceux qui communiquent l'énergie électromagnétique des micro-ondes depuis le générateur à la charge. Les lignes de transmission et les guides d'ondes, définis précédemment, en font partie. On y trouve également les dispositifs, nommés « applicateur micro-ondes », destinés à contenir et confiner la charge à chauffer. Ils permettent de créer un environnement contrôlé dans lequel la matière à traiter interagit de manière sûre et efficace avec le champ électromagnétique. Ils sont conçus à partir d'un matériau conducteur (un métal), afin de contenir les rayonnements EM.

De nos jours, les applicateurs micro-ondes qui peuvent être trouvés sont : les applicateurs monomodes à ondes progressives ou stationnaires, et les cavités résonnantes mono ou multimodes (Metaxas and Meredith, 1983). Les applicateurs dits monomodes sont conçus (géométrie et dimensions) pour ne contenir que le mode fondamental. Dans les applicateurs monomodes à ondes progressives, l'onde EM en propagation est réfléchi uniquement sur les parois de l'applicateur parallèles à sa propagation. Elle se propage vers la substance à chauffer selon une seule direction jusqu'à son atténuation. Si le matériau à chauffer absorbe bien

l'énergie des micro-ondes, l'onde EM sera progressivement absorbée et atténuée par celui-ci. Dans le cas contraire, si le milieu est peu absorbant, alors il est nécessaire d'installer une charge absorbante à l'extrémité de l'applicateur afin de dissiper l'énergie EM non absorbée. L'efficacité de ce type d'applicateurs dépend de la section transversale du matériau à chauffer et de ses paramètres diélectriques. Ils ne sont pas adaptés pour les matériaux ayant un faible facteur de perte. Différents types existent dans la littérature : axiaux ou à méandres comportant des fentes ou pas (figure I-8). Ils sont généralement utilisés dans l'industrie agro-alimentaire et peuvent être très longs.

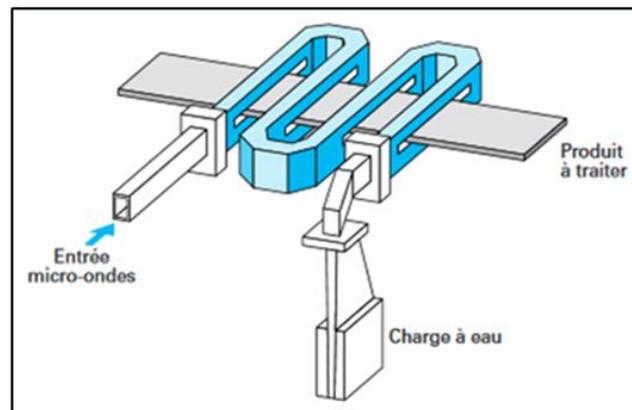


Figure I-8. Exemple d'applicateur micro-ondes en méandre (Georges ROUSSY et al., 2003).

Si deux ondes progressives ayant la même fréquence et se propageant dans des directions opposées (ondes incidente et réfléchi) se superposent, alors une onde stationnaire avec une amplitude plus importante est formée. Dans les applicateurs à ondes stationnaires (monomode), un court-circuit est situé à l'extrémité de l'applicateur et réfléchit l'onde électromagnétique incidente dans le sens opposé. Le court-circuit est dans la plupart des cas mobile, permettant de positionner le maximum de la norme du champ électrique au niveau de l'objet à chauffer, pour l'obtention d'un chauffage micro-ondes optimisé. Dans ce type d'applicateurs, le champ électromagnétique est bien établi et reproductible.

Les cavités résonnantes, sont des applicateurs où l'onde EM émise est réfléchi par toutes les parois métalliques de la cavité y compris l'interface d'entrée de l'onde (figure I-9). Les cavités résonnantes sont généralement monomodes, permettant la propagation du mode fondamental ou de l'un des modes supérieurs, ou exceptionnellement multimodes. Le mode de propagation est dépendant des dimensions de la cavité et de la fréquence des ondes EM. Elles sont également souvent utilisées comme méthode pour la mesure de propriétés diélectriques et magnétiques des matériaux, éléments qui seront détaillées plus loin dans le présent chapitre. Les cavités

résonnantes multimodes prennent souvent la forme d'un boîtier métallique creux dans lequel les micro-ondes sont réfléchies par toutes les parois de la cavité. Elles se distinguent par un volume important par rapport à la longueur d'onde, leur permettant de contenir plusieurs modes à des fréquences spécifiques. C'est la cavité employée dans les fours micro-ondes domestiques. Le champ électromagnétique à l'intérieur est non-uniforme et l'échantillon à chauffer interagit avec les micro-ondes de façon aléatoire. Pour tenter d'homogénéiser le champ EM, un brasseur de modes (un déflecteur tournant) et un plateau rotatif portant l'échantillon sont généralement utilisés afin de perturber constamment la répartition du champ dans la cavité (Figure I-9.a). Dans certains cas, deux magnétrons, l'un face à l'autre, sont utilisés.

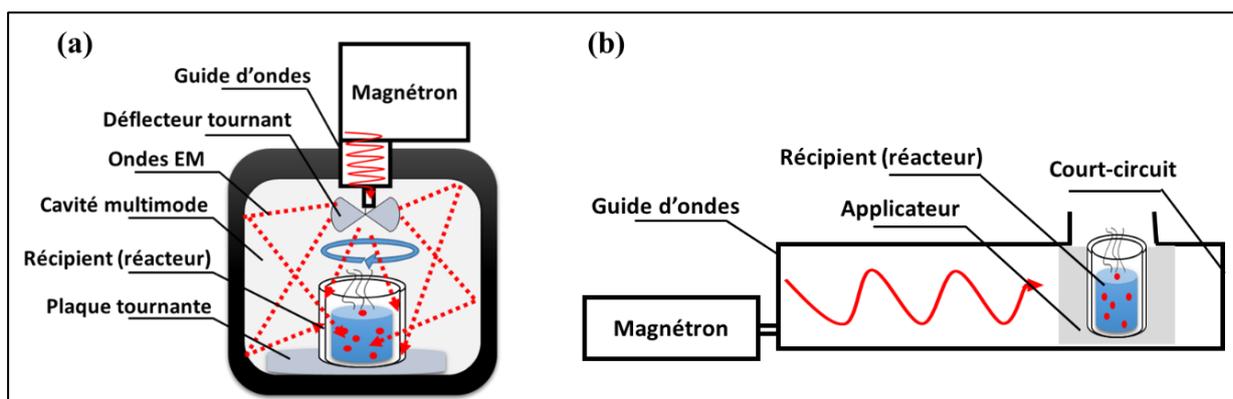


Figure I-9. Schémas de cavités micro-ondes résonnantes. a) multimodes, b) monomode.

La majorité des applicateurs, et spécialement les résonnants, sont étroitement appariés à la nature et la géométrie de l'objet ou de la matière à chauffer. Des calculs analytiques et de la modélisation numérique sont indispensables pour la conception d'un applicateur spécifique à un procédé donné.

I.2.3.c Eléments d'adaptation

Pour un système de chauffage micro-ondes économe en énergie, il est important d'avoir un ou plusieurs adaptateurs d'impédance intégrés. Ce sont des dispositifs conçus de manière à maximiser la puissance micro-ondes transmise à la charge et s'assurer que le transfert d'énergie EM du générateur vers la charge s'effectue avec une perte d'énergie minimale. Le terme «adaptation d'impédance» consiste à faire en sorte de modifier l'impédance de la charge pour qu'elle soit la plus proche possible du complexe conjugué de l'impédance du générateur, afin de minimiser les réflexions. En effet, l'impédance de la charge peut être complètement différente de celle du générateur et des éléments de liaison. Selon la nature diélectrique et magnétique de cette charge, les réflexions des ondes électromagnétiques à sa surface peuvent

être plus ou moins importantes. Pour compenser ces réflexions, d'autres adaptateurs d'impédance peuvent être fixés sur les lignes de transmission ou guides d'ondes, de manière à créer une charge complexe avec une impédance équivalente à celle de la ligne de transmission et du générateur (Metaxas and Meredith, 1983). Une grande variété de composants et de circuits peut être utilisée pour l'adaptation d'impédance. En pratique les principaux utilisés sont : les adaptateurs à tiges plongeantes (3 tiges) et les adaptateurs à Té hybride (figure I-10).

Un adaptateur à tiges plongeantes permet l'adaptation d'impédance entre le générateur et la charge par l'insertion, manuelle ou automatique, de tiges métalliques dans le guide d'ondes. Une autre façon d'adapter l'impédance d'une charge quelconque est l'utilisation d'un Té hybride ou également dénommé Té E-H (figure I-10.b). C'est une partie du guide d'onde contenant deux branches (partie de guide d'ondes) perpendiculaires l'une à l'autre, où l'une est connecté dans le plan E (champ électrique) et l'autre dans le plan H (champ magnétique). Chaque branche est terminée par un court-circuit dont la position est réglable. C'est une structure d'adaptation interne, avec deux variables, qui introduit des discontinuités dans le guide d'ondes et agit sur le coefficient de réflexion des ondes. Si l'adaptation est bien conçue, théoriquement il n'y aura aucune puissance réfléchi vers le générateur, et de ce fait une excellente efficacité énergétique peut être obtenue.

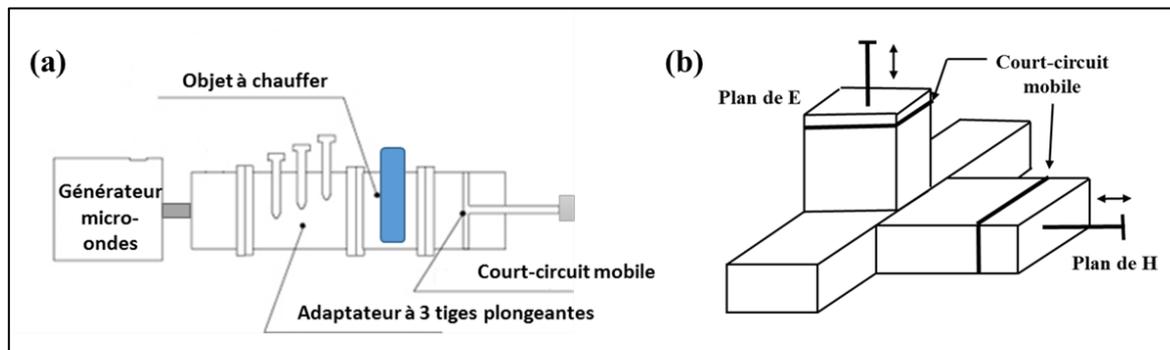


Figure I-10. Schéma d'adaptateurs d'impédance. a) à tiges plongeantes. b) Té hybride.

Comme expliqué précédemment, les adaptateurs sont intégrés dans un système ou procédé micro-ondes afin d'améliorer l'efficacité énergétique. Généralement, des capteurs de puissance y sont associés pour quantifier la puissance effective absorbée par la charge à chauffer. Ils ont pour but de mesurer la puissance incidente et/ou réfléchi dans le système. Un coupleur directif mono ou bidirectionnel, combiné avec un bolomètre (détecteur thermique) lui-même relié à un wattmètre, est couramment utilisé pour mesurer avec précision la puissance électromagnétique parcourant un guide d'onde. Un coupleur directif est un dispositif passif à quatre ports. Le plus

souvent, ils sont sous la forme de deux lignes de transmission couplées (figure I-11). Ils couplent une fraction connue de l'énergie électromagnétique ($1/10^5$ ou $1/10^6$) traversant le guide d'onde ou ligne de transmission (ligne principale: de P1 à P2), vers un port dans la ligne auxiliaire (P3 et P4). Cette puissance est ensuite mesurée avec l'aide du wattmètre.

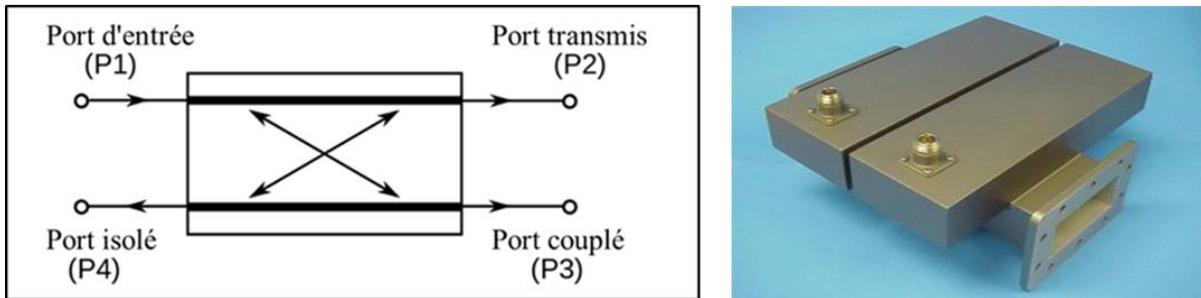


Figure I-11. Schéma et image d'un coupleur directif bidimensionnel.

I.2.4 Chauffage par hystérésis diélectrique

I.2.4.a Propriétés diélectriques et magnétiques

Comme vu précédemment, les caractéristiques physiques fondamentales d'un matériau interagissant et affectant la propagation du champ électrique et magnétique dans celui-ci sont respectivement sa permittivité diélectrique ϵ et sa perméabilité magnétique μ . Ce sont des grandeurs complexes où la partie réelle (ϵ' , μ') exprime le décalage de phase de l'onde EM dans le matériau (ralentissement, représenté par l'indice de réfraction), et la partie imaginaire (ϵ'' , μ''), un facteur de pertes, qui traduit l'absorption ou la dissipation de l'énergie EM au sein du matériau.

$$\epsilon = \epsilon' - j \epsilon'' \quad \text{Eq. I-20}$$

Habituellement, la permittivité et la perméabilité d'un matériau donné sont normalisées par rapport à celles du vide. On définit alors la permittivité relative ϵ_r et la perméabilité relative μ_r par :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon'_r - j \epsilon''_r \quad \text{Eq. I-21}$$

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = \mu'_r - j \mu''_r \quad \text{Eq. I-22}$$

Ce sont des valeurs sans unité et toujours supérieures ou égales à 1. Plus les valeurs de la permittivité (ou perméabilité) d'un matériau se rapprochent de 1 plus ce dernier possède des

propriétés diélectriques (ou magnétiques) voisines de celles du vide. Cela signifie que plus ϵ'_r (μ'_r) est élevée, plus le matériau a tendance à réfléchir les ondes électromagnétiques. De même, plus ϵ''_r (μ''_r) est élevée, plus le matériau possède la capacité de dissiper l'énergie électromagnétique en chaleur.

Le rapport entre la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique est définie comme étant la tangente de perte $\tan\delta$. Cette quantité adimensionnelle représente globalement les pertes diélectriques dans un matériau ou milieu.

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad \text{Eq. I-23}$$

Il est important de noter que la permittivité et la perméabilité ne sont pas constantes. Pour le même matériau, elles varient considérablement selon plusieurs facteurs, en particulier la température et la fréquence.

I.2.4.b Interaction micro-ondes-matière

Le chauffage par micro-ondes d'un matériau résulte de la dégradation de l'énergie électromagnétique transportée par les micro-ondes en chaleur au sein de celui-ci selon deux mécanismes principaux qui sont initialement: la rotation dipolaire et la conduction électrique ou ionique. Peu de matériaux sont magnétiques (tels que les oxydes métalliques), spécialement ceux utilisés en procédés chimiques. De ce fait, dans la majorité des cas, seule l'interaction de la matière avec le champ électrique est à l'origine du chauffage. Les molécules chargées ou possédant un moment dipolaire s'orientent sous l'influence du champ électrique oscillant à une fréquence donnée. L'énergie thermique dégagée est la conséquence de l'augmentation de l'entropie du milieu due à la désorganisation du mouvement des atomes ou molécules (figure I-12).

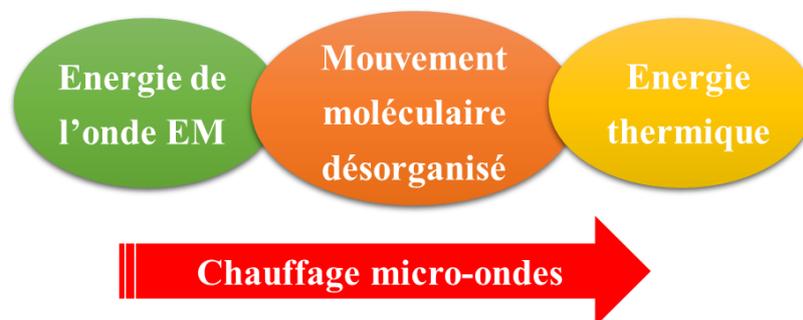


Figure I-12. Mécanisme de chauffage par micro-ondes.

Certains matériaux n'interagissent pas avec les micro-ondes et donc absorbent peu l'énergie électromagnétique. Ils se divisent en deux groupes. Le premier comporte les conducteurs électriques, tel que les métaux, qui ont tendance à réfléchir la majorité des ondes. Le champ à l'intérieur d'un conducteur parfait en équilibre est nul. Inversement, le second groupe comporte les matériaux transparents aux ondes, où les ondes électromagnétiques traversent la matière avec peu de perte d'énergie.

Seules les solutions ioniques et quelques diélectriques peuvent être chauffés de façon significative sous l'influence des micro-ondes. Ils sont référencés comme étant des matériaux absorbants. Les matériaux diélectriques sont des isolants avec une résistivité électrique élevée ($10^6 - 10^{30} \Omega.m$), dont les charges (ou dipôles) sont très fortement liées aux atomes qui le constituent. Ils peuvent être divisés en deux catégories : les diélectriques polaires, qui sont constitués de molécules ayant un moment dipolaire permanent, et les diélectriques non-polaires. L'application d'un champ électromagnétique sur un matériau diélectrique provoque le déplacement des dipôles depuis leur position d'équilibre, ainsi qu'une orientation de ses moments dipolaires permanents selon la direction du champ. La nouvelle répartition des charges donne naissance à une charge résultante orientée dans l'espace. Elle entraîne une modification de la valeur du champ électrique à l'intérieur du diélectrique, qui tend à s'opposer au champ extérieur \vec{E} . Ce phénomène est connu comme étant la polarisation diélectrique. Le champ créé par la polarisation des dipôles s'appelle le champ dépolarisant \vec{E}_p .

I.2.4.c Polarisation diélectrique

L'équation reliant le champ électrique à l'ensemble de l'orientation des dipôles ou le déplacement des charges est exprimée comme étant la somme du déplacement électrique dans le vide (ϵ_0) et la polarisation électrique des charges (introduite par Faraday).

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad \text{Eq. I-24}$$

La polarisation diélectrique induite peut être considérée comme étant proportionnelle au champ électrique.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad \text{Eq. I-25}$$

χ une grandeur macroscopique, appelée la susceptibilité électrique, caractérise la faculté du matériau à se polariser sous l'effet du champ électrique E .

À partir des équations Eq.I-24 et Eq.I-25, on déduit que pour un diélectrique idéal, la susceptibilité est directement reliée à la permittivité avec :

$$\varepsilon = (1 + \chi)\varepsilon_0 \quad \text{Eq. I-26}$$

$$1 + \chi = \varepsilon_r \quad \text{Eq. I-27}$$

La polarisation diélectrique se produit selon différents mécanismes qui peuvent coexister dans le même matériau (Metaxas and Meredith, 1983; Metaxas, 1991). Elle peut être une polarisation électronique due au déplacement du nuage d'électrons autour des noyaux, ou une polarisation atomique due au déplacement relatif des noyaux. Dans les deux cas, il s'agit d'un déplacement des charges dans la direction du champ électrique. On trouve également la polarisation d'orientation ou dipolaire, spécifique aux diélectriques polaires (ayant des dipôles permanents) où les dipôles s'orientent sous l'influence d'un champ électrique variable en direction (figure I-13). La température influence grandement ce type de polarisation en agissant sur l'agitation thermique des molécules. En effet, la tendance des dipôles polaires à s'orienter dans le sens du champ électrique est gênée par l'agitation thermique.

Dans les matériaux hétérogènes, où les phases ont des permittivités et conductivités différentes, l'effet Maxwell-Wagner est susceptible d'interférer avec la polarisation d'orientation. Cet effet, appelé également polarisation interfaciale ou polarisation Maxwell-Wagner, résulte de l'accumulation de charges d'espaces superficielles aux interfaces (Metaxas and Meredith, 1983; Kausch, 2001; Etienne and David, 2012; Vu et al., 2016).

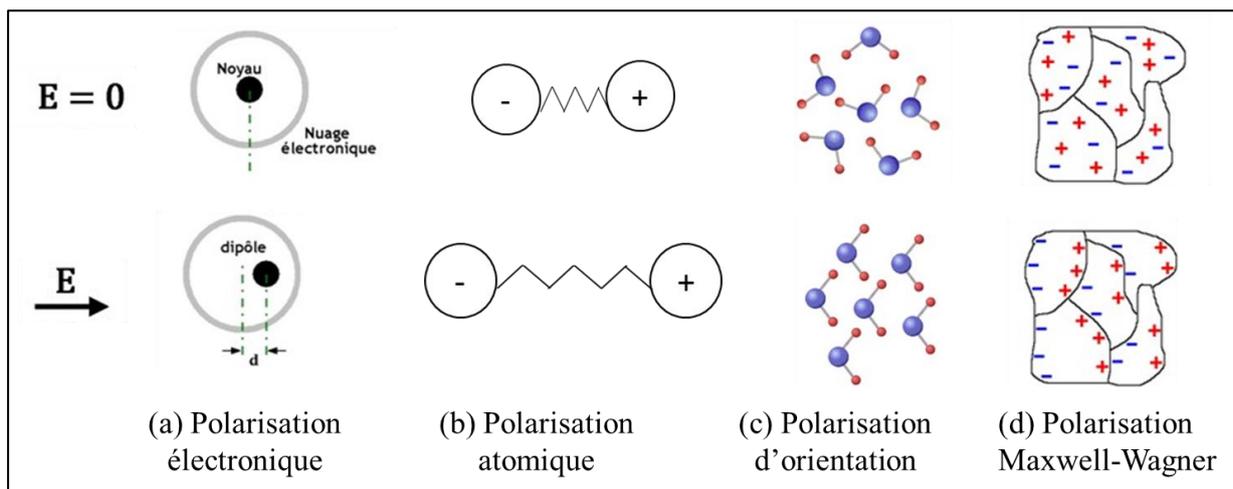


Figure I-13 Schémas représentant certains mécanismes de polarisation diélectrique.

Le retour des molécules polarisées vers l'équilibre thermodynamique après la suppression du champ électrique, est connu comme le phénomène de la relaxation diélectrique caractérisée par un temps de relaxation diélectrique τ dépendant de la température, de la fréquence et de la viscosité du milieu. Dans le cas des diélectriques polaires, lors du chauffage par micro-ondes, où le champ électrique est alternatif, un retard se produit entre l'alignement des dipôles et la relaxation provoquée par les forces de cohésion du matériau. Ceci entraîne un échauffement de la matière par hystérésis diélectrique. Ceci induit un déphasage entre les vecteurs du champ électrique et de polarisation. De ce fait, la relation entre le champ E et l'induction D n'est plus une simple proportionnalité. Une partie de l'énergie cinétique d'orientation des molécules à la fréquence du champ électrique est transférée dans le diélectrique et apparaît sous forme de chaleur. C'est la propriété intrinsèque des diélectriques et qui se manifeste lors du chauffage micro-ondes.

I.2.4.d Puissance électromagnétique

Au niveau macroscopique, lorsque les micro-ondes interagissent avec un objet, les ondes électromagnétiques en se propageant vont en partie subir une réflexion par la surface du matériau, une absorption et/ou une transmission vers un autre milieu (figure I-14).

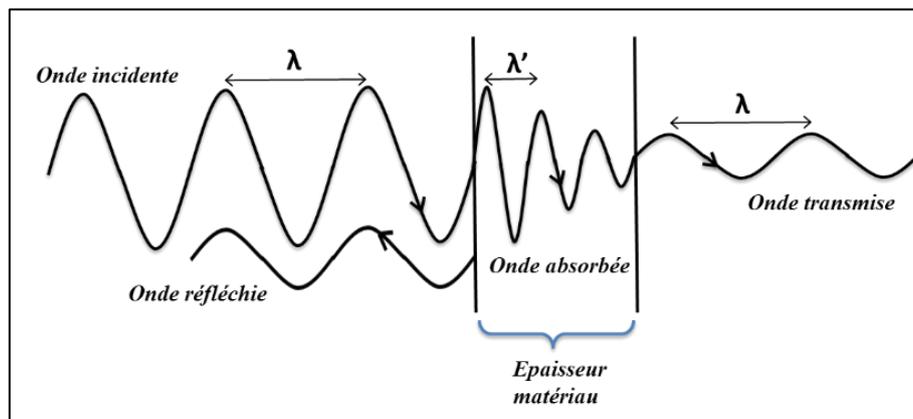


Figure I-14. Schéma illustrant le changement de milieu de propagation pour une onde EM.

Lors de sa propagation dans un matériau diélectrique, l'onde électromagnétique subit une atténuation : sa puissance diminue exponentiellement en fonction de la distance parcourue. Le facteur d'atténuation α de l'onde électromagnétique est donné par :

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon' \left(\sqrt{1 + (\varepsilon''/\varepsilon')^2} - 1 \right)}{2}} \quad \text{Eq. I-28}$$

La puissance de l'onde électromagnétique transmise dans le matériau P_{trans} , se propageant dans la direction z , décroît de manière exponentielle selon la forme suivante (Metaxas and Meredith, 1983):

$$P_{trans}(z) = P_{trans}(z = 0)e^{-2\alpha z} \quad \text{Eq. I-29}$$

La pénétration de l'onde dans la matière est une fonction de la fréquence et de la permittivité. Cette dernière est une fonction de la température. Elle est habituellement caractérisée par une grandeur dite profondeur de pénétration des ondes D_p , représentant la distance depuis la surface à laquelle la puissance l'onde est réduite de $1/e$ (63 %) et elle est donnée par la relation suivante (Metaxas and Meredith, 1983) :

$$D_p = 1/2\alpha \quad \text{Eq. I-30}$$

$$D_p = \lambda_0 \frac{\sqrt{\epsilon'}}{2\pi\epsilon''} \quad \text{Eq. I-31}$$

λ_0 est la longueur d'onde dans le vide.

A 2,45 GHz, cette relation peut s'écrire sous la forme suivante:

$$D_p(\text{cm}) = 1,974 \sqrt{\epsilon'}/\epsilon'' \quad \text{Eq. I-32}$$

Dans un champ statique, ou à un instant particulier dans un champ dynamique, l'énergie stockée dans un champ électrique W_e et dans un champ magnétique W_m , sont donnée par (Roussy and Pearce, 1995):

$$W_e = \frac{1}{2} \iiint_V E \cdot D \, dv = \frac{1}{2} \iiint_V \epsilon |E|^2 \, dv \quad \text{Eq. I-33}$$

$$W_m = \frac{1}{2} \iiint_V H \cdot B \, dv = \frac{1}{2} \iiint_V \mu |H|^2 \, dv \quad \text{Eq. I-34}$$

Dans le cas d'un milieu à perte de volume V , soumis à une onde électromagnétique, la puissance transmise P_s à travers la surface S peut être obtenue à partir de l'intégration du vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ (Metaxas and Meredith, 1983). Ce dernier est le produit vectoriel entre le champ électrique et le champ magnétique.

$$\vec{\Pi} = \vec{E} \wedge \vec{H} \quad \text{Eq. I-35}$$

Si le champ électromagnétique n'est pas sous la forme d'une onde plane (TEM) alors la forme complexe du vecteur Poynting sera utilisée \vec{R} .

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{E} \wedge \vec{H}^*) \quad \text{Eq. I-36}$$

\vec{H}^* le vecteur conjugué de \vec{H} .

Le vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ décrit la densité de puissance locale dans l'onde qui se propage et le vecteur de Poynting complexe \vec{R} représente la densité de puissance moyenne temporelle (Roussy and Pearce, 1995).

$$P_s = \iint \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E} \wedge \vec{H}^*) \, dS \quad \text{Eq. I-37}$$

La puissance dissipée en chaleur par unité de volume P_V (W.m^{-3}) dans un diélectrique est proportionnelle au facteur de perte (ϵ'' et μ'') et la fréquence. Cette puissance dissipée est la source d'échauffement du diélectrique de volume V soumis à un champ électromagnétique de fréquence f . Elle a pour expression :

$$P_V = \frac{\sigma}{2} |E|^2 + \pi f (\epsilon'' |E|^2 + \mu'' |H|^2) \quad \text{Eq. I-38}$$

Pour un matériau non-conducteur, la puissance volumique dissipée P_V (W.m^{-3}) peut s'écrire sous la forme :

$$P_V = \pi f \epsilon'' |E|^2 + \pi f \mu'' |H|^2 \quad \text{Eq. I-39}$$

Les propriétés diélectriques et magnétiques des matériaux affectent la propagation du champ électromagnétique et influencent le chauffage micro-ondes au niveau microscopique et macroscopique. La connaissance de ces grandeurs est essentielle pour la conception d'un procédé sous micro-ondes.

I.2.4.e Influence de la fréquence

La fréquence du champ électrique a une incidence non négligeable sur les propriétés diélectriques de la majorité des matériaux, compte tenu que le phénomène de polarisation, notamment par orientation, suit le champ électrique alternatif. Chaque mécanisme de polarisation est caractérisé par son temps de rétablissement qui est relié à sa fréquence caractéristique (figure I-15). De nombreuses informations peuvent être extraites en étudiant l'effet de la variation de la fréquence sur les interactions entre une onde électromagnétique et un matériau spécifique. Dans les applications micro-ondes, à des fréquences supérieures à 1 GHz, la polarisation dipolaire est la plus significative. Debye, 1929, a fait l'hypothèse de la linéarité de la polarisation par rapport à la décroissance du champ électrique. Il a décrit

l'influence de la fréquence sur la permittivité relative complexe pour les matériaux polaires. Il relie cette dernière aux limites, à fréquence nulle et à fréquence infinie (Metaxas and Meredith, 1983; Roussy and Pearce, 1995).

$$\epsilon_r' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Eq. I-40}$$

$$\epsilon_r'' = \omega \tau \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Eq. I-41}$$

ϵ_∞ et ϵ_s sont respectivement la permittivité électrique à fréquence infinie et statique ($f = 0$), τ est le temps de relaxation et ω est la pulsation.

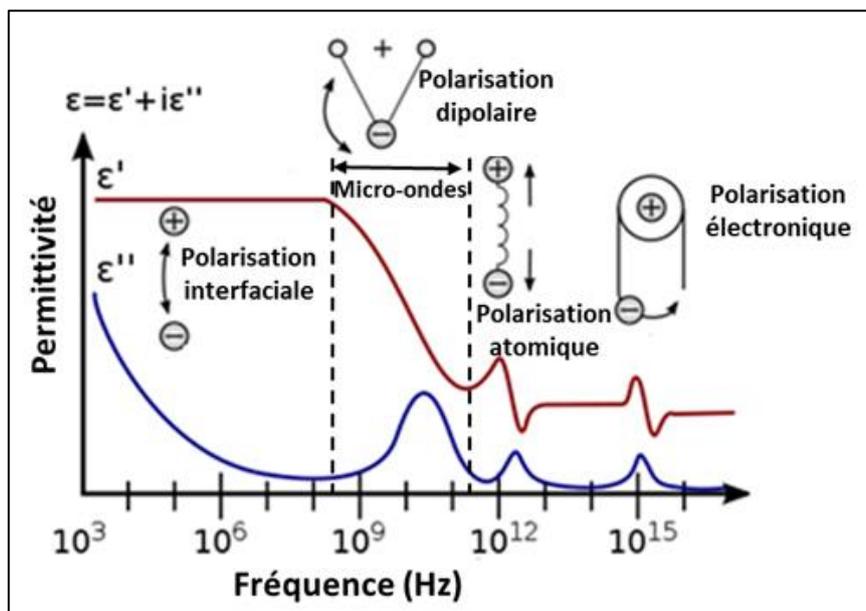


Figure I-15. Dispersion diélectrique en fonction de la fréquence des différents types de polarisation diélectrique (adapté de Debye 1929).

Dans cette modélisation, le facteur de perte (ϵ_r'') atteint un maximum à une fréquence de relaxation particulière f_m reliée au temps de relaxation τ , par :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m} \quad \text{Eq. I-42}$$

Le modèle de Debye correspond à la généralité des matériaux dipolaires, si on prend en compte que ces derniers possèdent plusieurs temps de relaxation différents. Ainsi, d'autres chercheurs ont modifié l'équation de Debye pour prendre en considération le nombre des temps de relaxation (n) et intégrer également un terme représentant la conductivité ionique σ (charges libres):

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_\infty + \sum_n \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \quad \text{Eq. I-43}$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} + \sum_n \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \omega \tau \quad \text{Eq. I-44}$$

I.2.4.f Influence de la température

Les propriétés diélectriques sont une fonction de la température. Cette dernière, non seulement les affecte directement, mais également affecte de nombreux autres paramètres telle la conductivité. Le modèle de Debye illustre la dépendance de la permittivité à la température par la dépendance en température de τ , le temps de relaxation, donné par la formule d'Arrhenius (Metaxas and Meredith, 1983; Roussy and Pearce, 1995):

$$\tau = A e^{U_a/RT} \quad \text{Eq. I-45}$$

U_a (J.mol⁻¹) dénommée énergie d'activation ou énergie de barrière, c'est l'énergie nécessaire à un dipôle pour acquérir une position équiprobable différente. R (8,3144 J.mol⁻¹.K⁻¹) représente la constante des gaz parfaits, T est la température.

En remplaçant τ dans les équations Eq.II-1 et Eq.II-2, nous obtenons la loi de Debye définissant la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité relative en fonction de la température (Metaxas and Meredith, 1983; Roussy and Pearce, 1995):

$$\varepsilon_r'(T) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \left[1 - \tanh \left(\frac{U_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right) \right] \quad \text{Eq. I-46}$$

$$\varepsilon_r''(T) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2 \cosh \left(\frac{U_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right)} \quad \text{Eq. I-47}$$

Avec T_m la valeur de la température pour laquelle ε_r'' est maximal à une fréquence donnée. T_m est dépendant de la fréquence.

$$T_m = - \frac{U_a}{R \ln(\omega A)} \quad \text{Eq. I-48}$$

Ces équations sont applicables dans le cas d'un matériau suivant la loi de Debye, ayant un seul temps de relaxation. Dans le cas contraire, une fonction de distribution de A , similaire à celle de τ , doit être utilisée pour une représentation plus précise.

De ce fait, en conclusion, nous avons constaté qu'il est indispensable de procéder aux mesures expérimentales préalables des propriétés diélectriques des matériaux et milieux mis en jeu, en fonction de la fréquence et de la température.

I.2.5 Mesure des propriétés diélectriques et magnétiques

La mesure des propriétés diélectriques et magnétiques des matériaux est une étape fondamentale dans le domaine de la recherche et le développement des procédés micro-ondes. Elles peuvent fournir aux scientifiques et industriels des informations précieuses pour une conception adaptée des applicateurs micro-ondes (Metaxas and Meredith, 1983) ou un meilleur contrôle de qualité. Ces mesures peuvent également renseigner sur certaines propriétés physico-chimiques de la matière (A. W. Kraszewski and S. O. Nelson, 1993; Nelson, 1991; Ryyänen, 1995; S. O. Nelson, 1999a; Venkatesh and Raghavan, 2004), telles que la teneur en humidité, ou même pour l'étude de cinétique de certaines réactions chimiques (Estel et al., 2003). Elles permettent de comprendre les mécanismes d'interaction onde-matière, notamment dans des solides diélectriques poreux tels que les zéolithes (Legras et al., 2011). Le choix d'une méthode de mesure particulière dépend de la nature physique du matériau, de la gamme de fréquence de mesure et de la précision requise. Elles peuvent être classées en méthodes de réflexion ou de transmission utilisant des systèmes ouverts ou fermés, résonnants ou non-résonnants (Bussey, 1967; Kraszewski, 1980; Kraszewski and Nelson, 1996; S. O. Nelson, 1999b).

Il existe plusieurs techniques non-destructives pour mesurer les propriétés diélectriques et magnétiques d'un matériau fluide ou solide dans le domaine des micro-ondes, en utilisant une combinaison d'instruments précis avec une méthode expérimentale bien définie, ainsi que des logiciels intégrés facilitant la mesure et le calcul (Agilent, Sairem, etc.). Les techniques les plus répandues sont : les méthodes en cavité résonnante, en espace libre, ou en lignes de transmission. Chacune se caractérise par ses propres avantages et limites (Metaxas and Meredith, 1983; Roussy and Pearce, 1995; Pozar, 2011). Elles sont basées sur l'irradiation du matériau à mesurer avec une onde électromagnétique d'une fréquence et amplitude connues et la collecte des données d'amplitude et de phase de l'onde électromagnétique réfléchi (S_{11}) et/ou transmise (S_{21}) par le matériau à analyser. Les valeurs des propriétés diélectriques ou magnétiques (partie réelle et partie imaginaire) sont ensuite déduites à l'aide d'applications d'hypothèses concernant la distribution spatiale du champ électromagnétique.

I.2.5.a Méthode de mesure en espace libre

Dans les méthodes de mesure en espace libre, établie dans la gamme des ondes millimétriques, l'échantillon de mesure doit être plat. Il est placé entre deux antennes, une d'émission et l'autre de réception (figure I-16). Le champ électromagnétique est typiquement émis à partir d'antennes pouvant avoir différentes formes. Des miroirs concaves ou des lentilles sont utilisées afin de focaliser le faisceau sur l'échantillon de mesure. Le déphasage du signal est mesuré puis traduit en propriétés diélectriques ou magnétiques du matériau. Cette méthode est adaptée pour les matériaux larges, plats et solides. La géométrie et l'emplacement de l'échantillon de mesure ainsi que la nature et les caractéristiques de son support sont des paramètres importants qui influent sur la précision des mesures. Pour une meilleure précision, la taille de l'échantillon testé dans la direction perpendiculaire à l'onde incidente doit être supérieure à la longueur d'onde électromagnétique, de sorte que la diffraction depuis les bords de l'échantillon soit négligeable (Krupka, 2006). Le calcul des coefficients de transmission et de réflexion est en général fait en supposant que l'onde EM est plane. L'approximation est plus précise pour les hautes fréquences. Les mesures peuvent être réalisées sur une large gamme de température et de fréquence (domaines des ondes millimétriques). Elles sont de précision moyenne suite aux éventuelles erreurs provoquées par la diffraction au niveau des antennes et par les arêtes de l'échantillon de mesure.

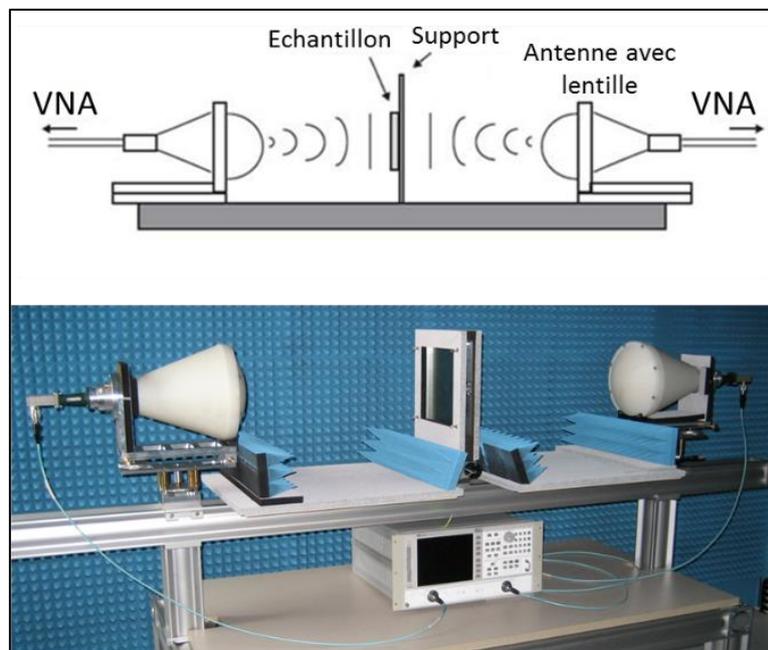


Figure I-16. Schéma et image d'un banc de mesure en espace libre (VNA : analyseur de réseau vectoriel).

I.2.5.b Méthode en ligne de transmission

Dans les méthodes en ligne de transmission, l'échantillon est placé dans un guide d'onde creux (rectangulaire ou circulaire) ou dans une cellule coaxiale dont il doit occuper intégralement toute la section transversale, puis il est irradié avec des ondes EM à une fréquence donnée. Il est impératif de prévenir la présence d'interstices d'air. Les signaux des ondes réfléchi (S_{11}) et transmise (S_{21}) sont ensuite utilisés pour le calcul des propriétés diélectriques ou magnétiques de cet échantillon. Il est indispensable dans les calculs de connaître les dimensions de la cellule et de l'échantillon. Généralement, un analyseur de réseau à balayage de fréquences est utilisé pour mesurer automatiquement l'impédance en fonction de la fréquence des ondes EM. C'est l'une des meilleures techniques de mesure pour les fréquences micro-ondes des matériaux à perte élevée ou moyenne (Krupka, 2006).

La méthode de la sonde coaxiale est un cas particulier des méthodes en ligne de transmission où l'échantillon de mesure est disposé à l'extrémité de la ligne. Cette technique s'applique aux matériaux non magnétiques. Elle permet la mesure des propriétés diélectriques d'un matériau (solide ou fluide) en mesurant la phase et l'amplitude du signal électromagnétique réfléchi par le matériau (S_{11}) uniquement. Elle est considérée comme l'une des meilleures techniques pour mesurer la permittivité (partie réelle et partie imaginaire) des matériaux et aussi la plus répandue. L'échantillon doit être d'une épaisseur minimum égale au quart de la longueur d'onde pénétrante. Il est impératif d'éviter toute présence d'air entre l'échantillon de mesure et la sonde. Un étalonnage préalable avec des matériaux ayant des propriétés diélectriques bien connues est nécessaire.

I.2.5.c Méthode en cavité résonnante

Les cavités résonnantes sont conçues pour y permettre l'établissement du mode fondamental de propagation des ondes électromagnétique (TE ou TM). Elles entrent en résonance à une fréquence donnée avec un facteur de qualité Q élevé (rapport entre l'énergie emmagasinée dans la cavité et l'énergie perdue). Ce sont des cellules de mesure spéciales qui sont particulièrement précises pour la mesure des propriétés diélectriques de matériaux à très faibles pertes diélectriques. Le principe de mesure est basé sur l'utilisation du signal réfléchi (S_{11}) pour la détermination du déplacement de la fréquence de résonance et des variations des caractéristiques d'absorption de la cavité résonnante notamment le facteur de qualité suite à l'introduction de l'échantillon de mesure. Ce déplacement de fréquence ainsi que cette atténuation permettent d'accéder à la permittivité ou la perméabilité de l'échantillon. Celui-ci

doit être positionné géométriquement au niveau du maximum du champ électrique ($E = E_{\max}$, $H = 0$) pour la mesure des propriétés diélectriques. Cette méthode permet des mesures dans un grand intervalle de température pour des matériaux liquides ou solides. L'inconvénient de cette méthode est que la mesure est faite à une fréquence donnée, celle de résonance de la cavité. Un étalonnage de la cavité avec des matériaux dont les propriétés diélectriques sont connues est nécessaire avant de procéder aux mesures. Afin de faciliter les mesures, un analyseur de réseau vectoriel (VNA) est souvent utilisé pour afficher automatiquement les changements en fréquence et d'atténuation. Il existe un grand nombre de structures résonnantes : des guides d'ondes rectangulaires ou circulaires, des résonateurs coaxiaux, les résonateurs ouverts ou les résonateurs chargés avec un diélectrique.

Au sein du laboratoire LSPC de l'INSA de Rouen, nous disposons actuellement de deux techniques de mesure des propriétés diélectriques et magnétiques qui seront détaillées dans le prochain chapitre : la méthode de la sonde coaxiale et la méthode des petites perturbations en cavité résonnante parallélépipédique (Polaert et al., 2017b).

I.2.6 Spécificités thermiques et avantages du chauffage par micro-ondes

Une comparaison de l'évolution de la température au cœur d'un même matériau chauffé par micro-ondes d'une part (courbe à gauche) et par un moyen de chauffage classique d'autre part (courbe à droite) est illustrée dans la figure I-17. Il existe une nette différence entre un chauffage diélectrique et un chauffage par conduction ; le premier engendre une élévation rapide de la température au cœur du matériau jusqu'à un état stationnaire conditionné par les échanges thermiques aux parois. En revanche lors du chauffage classique, l'échauffement se fait avec un temps de retard, qui peut être non négligeable selon la taille et les propriétés thermiques du matériau. L'énergie est d'abord transférée à la surface du matériau ou récipient, ensuite de cette surface chaude au reste du matériau. Non seulement c'est un chauffage lent, car limité par les transferts et la conduction, mais aussi il crée au niveau de la surface chaude, une couche limite thermique avec un gradient de température élevé par rapport au gradient au niveau du cœur du matériau. En génie chimique, cette couche limite est une zone où les réactions secondaires indésirables se produisent.

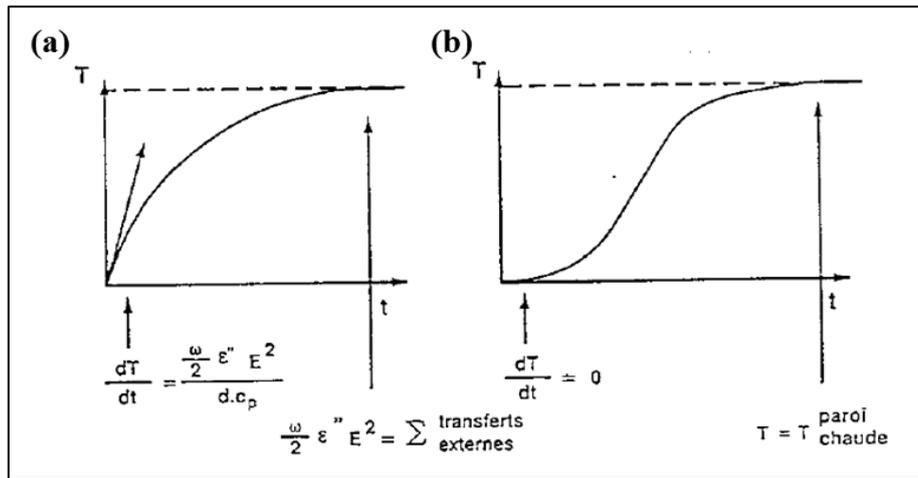


Figure I-17. Profil de température en un point au cœur du matériau au cours du chauffage (Outifa, 1992). a) chauffage micro-ondes, b) chauffage classique.

Dans une publication en 2003, Schanche a réalisé une simulation d'un récipient (transparent aux ondes) contenant en partie un liquide chauffé, d'un côté avec un bain d'huile et de l'autre côté avec des rayonnements micro-ondes. La figure I-18 montre le résultat obtenu après 60 s de chauffage.

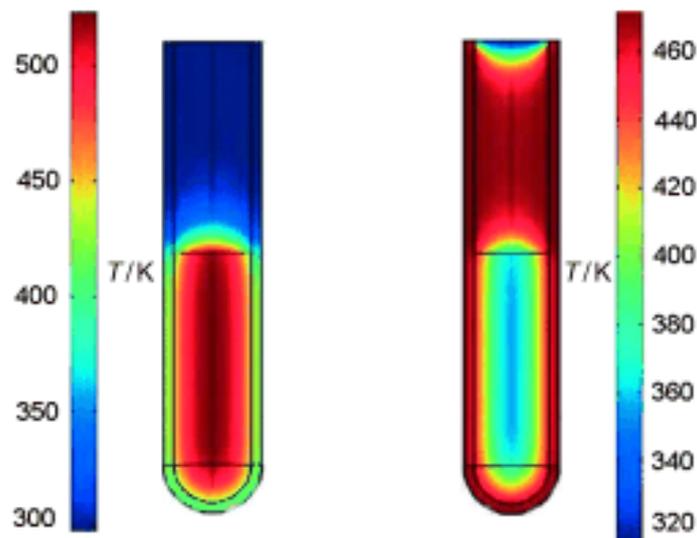


Figure I-18 : Profils de température (simulation après 60 s de chauffage) obtenus lors du chauffage micro-ondes (à gauche) et avec un bain d'huile (Schanche, 2003).

Dans le chauffage avec le bain d'huile la paroi du récipient est plus chaude que le liquide, alors que dans le chauffage micro-onde, c'est l'inverse et le gradient obtenu entre le cœur du liquide et la paroi est plus faible. La suppression de la couche limite thermique côté paroi chaude et le chauffage rapide à la température de consigne prévient dans la plupart des cas la formation des sous-produits indésirables. En général, une augmentation des vitesses de la réaction avec, dans

certains cas, une amélioration nette dans la sélectivité ont été reportés dans la synthèse chimique sous micro-ondes (Abramovitch, 1991; Caddick, 1995; Kingston et al., 1997; Baxendale et al., 2006; Larhed and Olofsson, 2006; Loupy, 2006; Oliver Kappe, 2008a ; Lidström et al., 2001a ; Kappe et al., 2012 ; Stefanidis et al., 2014).

Une autre particularité du chauffage par micro-ondes en chimie est la possibilité d'utiliser des solutions concentrées, des réactifs purs ou même supportés. Ceci a non seulement permis de réduire l'utilisation de solvants, et de ce fait de minimiser la production de déchets, mais également de diminuer les risques d'explosions dues à la volatilité des solvants (Loupy et al., 1993; Petit et al., 1992; Rechsteiner et al., 1993; Loupy et al., 1998; Varma, 1999; Loupy, 2004; Zhou et al., 2009). La durabilité du chauffage micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel a été abordée dans de nombreuses publications de la littérature (Nüchter et al., 2004; Roberts and Strauss, 2005; Gronnow et al., 2005; Barnard et al., 2007; Razzaq and Kappe, 2008; Leadbeater, 2010; Moseley and Kappe, 2011; Hoz et al., 2016). Pour résumer, le chauffage par micro-ondes conduit à un procédé plus économe, plus propre et avec une sécurité améliorée. De plus, il permet une amélioration des conditions de contrôle, de surveillance et de régulation, notamment celle de la température, grâce à la rapidité du chauffage et à la possibilité d'automatisation du procédé. Toutes ses caractéristiques ont fait des micro-ondes un outil remarquable utilisé avec succès dans de nombreuses applications industrielles et domestiques.

Cependant, le manque de connaissances avancées sur les interactions de la matière avec l'énergie électromagnétique, a amené certains auteurs à suggérer et à prétendre l'existence d'effets non-thermiques des micro-ondes. Certaines théories sur la modification de l'énergie d'activation des réactions chimiques ont été également émises (Galema, 1997; de la Hoz et al., 2005).

Ces suggestions et hypothèses ont été écartées, après tout un débat dans la communauté scientifique. En effet, de nombreux travaux ont démontré que certains résultats pouvaient être attribués à un mauvais suivi et contrôle de la température et/ou des conditions expérimentales appropriées au milieu (Perreux and Loupy, 2001; Herrero et al., 2008; Razzaq et al., 2008; Kappe et al., 2013). De plus l'énergie apportée par l'onde électromagnétique pour des fréquences dans le domaine micro-ondes est largement inférieure aux énergies de liaisons chimiques entre atomes (Tableau I-3). Cette énergie ne peut pas initier une réaction chimique.

Ondes EM	Energie (eV)	Energie (kJ.mol ⁻¹)
300 MHz	1,2 10 ⁻⁶	0,00011
2.45 GHz	1,0 10 ⁻⁵	0,00096
30 GHz	1,2 10 ⁻³	0,11
Liaison chimique	Energie (eV)	Energie (kJ.mol ⁻¹)
C-C	3,61	347
C=C	6,35	613
C-O	3,74	361
C=O	7,71	744
C-H	4,28	413
O-H	4,80	463
H...H	0,04 - 0,44	4 - 42

Tableau I-3. Énergie de quelques radiations micro-ondes en comparaison à l'énergie de certaines liaisons chimiques (Nüchter et al., 2004).

Toutefois, les procédés micro-ondes nécessitent pour leur mise en œuvre des équipements dédiés. Par rapport au chauffage conventionnel, les paramètres techniques ont beaucoup plus d'impact sur le chauffage diélectrique. L'acheminement des ondes électromagnétiques vers le milieu à chauffer, à une fréquence et une intensité données, exige des structures guidées. L'énergie dissipée dépend des propriétés diélectriques et magnétiques des objets à chauffer, mais aussi de la répartition du champ électromagnétique. La connaissance de ce fait est donc nécessaire pour la bonne mise en œuvre de tout procédé micro-ondes. La distribution du champ dans l'applicateur dépend essentiellement du type et des dimensions de celui-ci, ainsi que de la géométrie et du positionnement de l'échantillon. Le défi majeur est de rendre les procédés micro-ondes plus rentables économiquement par rapport aux procédés traditionnels afin qu'ils soient facilement adoptés par les industries. Dans la suite de cette étude bibliographique, nous allons passer en revue certains réacteurs micro-ondes, opérant en production continue, développés au cours des dernières années.

I.3 Procédés chimiques en continu sous micro-ondes

Compte tenu de la grande utilisation du chauffage micro-ondes en chimie, on s'attend à ce que la technologie micro-ondes soit bien couplée aux pratiques du génie des procédés. Mais la vérité est loin de cela, peu de spécialistes du génie des procédés et de l'intensification s'y sont intéressés. Les scientifiques qui ont abordé le chauffage micro-ondes en chimie étaient en

général des chimistes. Ils ont, en majorité, travaillé avec des réacteurs micro-ondes commercialisés opérant en batch. C'est un processus plus commun dans les laboratoires, pour démontrer la valeur du chauffage par micro-ondes dans la synthèse chimique et justifier son utilisation par rapport à un chauffage conventionnel. Cependant, certains groupes de chercheurs ont travaillé sur le développement des procédés micro-ondes en continu et ont mis en œuvre des réacteurs conçus et adaptés au génie chimique. Ces derniers sont essentiellement composés d'un générateur micro-ondes (magnétron), un guide d'ondes ou une ligne de transmission, un applicateur et le réacteur chimique. On trouve également des équipements de mesure, de contrôle et d'acquisition des paramètres de la réaction tout au long du procédé (température, pression, débit, puissance). Le système peut être également automatisé pour une meilleure efficacité. Ce qui distingue un procédé en continu sous micro-ondes par rapport à un batch, c'est que toutes les propriétés du mélange réactionnel en continu sont variables dans le temps et dans l'espace.

Le four micro-ondes domestique, qui a été démocratisé dans les années 70, a été détourné pour mettre en place les premières synthèses chimiques en continu sous micro-ondes dans des récipients en verre ou téflon (PTFE). L'absence de mesures et de contrôles de température et de pression, ont donné lieu à de nombreuses explosions et défaillances. Les fours domestiques n'ont pas été conçus pour la synthèse chimique, et plus particulièrement la synthèse en flux continu. Le manque d'équipements de sécurité expose le chimiste à de nombreux dangers suite aux imprévus de la réaction. Un autre inconvénient de l'utilisation des fours micro-ondes domestiques dans les procédés chimiques en flux continu est la distribution spatiale du champ électrique non homogène dans le four. Elle peut engendrer l'apparition des points chauds et une exothermicité pouvant causer la défaillance de l'ensemble du système. En dépit de cela et durant plusieurs années, le four micro-ondes domestique est resté le plus utilisé dans la synthèse chimique en continu sous micro-ondes.

Les réacteurs micro-ondes dédiés à la synthèse chimique en flux continu se regroupent dans deux catégories principales : les réacteurs commerciaux et ceux conçus et développés dans les laboratoires pour des études scientifiques (Morschhäuser et al., 2012; Öhrngren et al., 2012; Nishioka et al., 2013; Kim et al., 2014; Stefanidis et al., 2014; Polaert et al., 2017). Dans ce qui suit, nous aborderons certains des réacteurs micro-ondes développés pour la synthèse chimique actuelle en flux continu. Nous procéderons à la description de leur fonctionnement et aux équipements micro-ondes adoptés.

I.3.1 Procédés utilisant des équipements commerciaux

Dans le commerce, il existe actuellement de nombreux appareils micro-ondes pour la synthèse chimique en continu avec des cavités mono ou multimodes. Ils sont apparus à la fin des années 80. Certains sont équipés de système de refroidissement, d'une pompe, de capteurs de température (capteurs infra-rouge IR ou fibres optiques), un régulateur de pression et des logiciels pour l'affichage et le contrôle de certains paramètres de la réaction. Ils sont également fournis avec des tubes et flacons qui prennent le rôle de réacteur chimique, avec une géométrie relativement simple. Généralement, ils se présentent sous la forme de tubes droits ou des serpentins en verre ou en quartz. De nos jours, on trouve des appareillages entièrement équipés et prêts à l'emploi, avec différents mode de radiations d'ondes électromagnétiques, le mode pulsé, le mode à puissance fixe, et le mode dynamique avec régulation de la puissance selon une consigne de température. Ils ont des gammes de température allant généralement jusqu'à 250 °C ou 300 °C et des pressions de 30 bar (80 bar pour certains cas). Les sociétés les plus connues commercialisant des appareillages micro-ondes pour la synthèse chimique sont : CEM (Etats-Unis), Biotage (Suède), Anton-Paar GmbH (Autriche) et Milestone (Italie).

Les systèmes monomodes sont privilégiés compte tenu de l'homogénéité du champ électromagnétique et la facilité de sa mesure. Ils ne contiennent qu'un seul réacteur d'une taille limitée par la longueur de pénétration des ondes, dans le but d'obtenir un chauffage homogène des réactifs. L'échelle de production dans ces appareils est large et peut varier de quelques microlitres par minute à une centaine de millilitres par minute. Comme exemple des appareils micro-ondes commerciaux monomodes utilisés dans la synthèse chimiques en flux continu, on peut citer : le Discover SP de CEM, utilisé notamment par Haswell et al. (He et al., 2004a, 2004b, 2005a, 2011) pour effectuer la réaction de couplage croisé de Suzuki, avec un catalyseur supporté sur du Palladium, en utilisant un microréacteur (taux de conversion: 50 à 99 % avec un temps de séjour inférieur à 60 s).

Les appareils de CEM sont également retrouvés dans les travaux de Savin et al., 2003, pour la synthèse des triazoles, de Bagley et al., 2005 et de Glasnov et al., 2006. Biotage commercialise également de nombreux synthétiseurs pour la synthèse chimique sous micro-ondes. On trouve le Biotage Smith Creator dans les travaux de Comer and Organ, 2005, le Synthétiseur Emrys dans l'ouvrage de Wilson et al., 2004, et le Initiator Synthesizer a été utilisé par Sauks, 2013, 2014 (figure I-19).

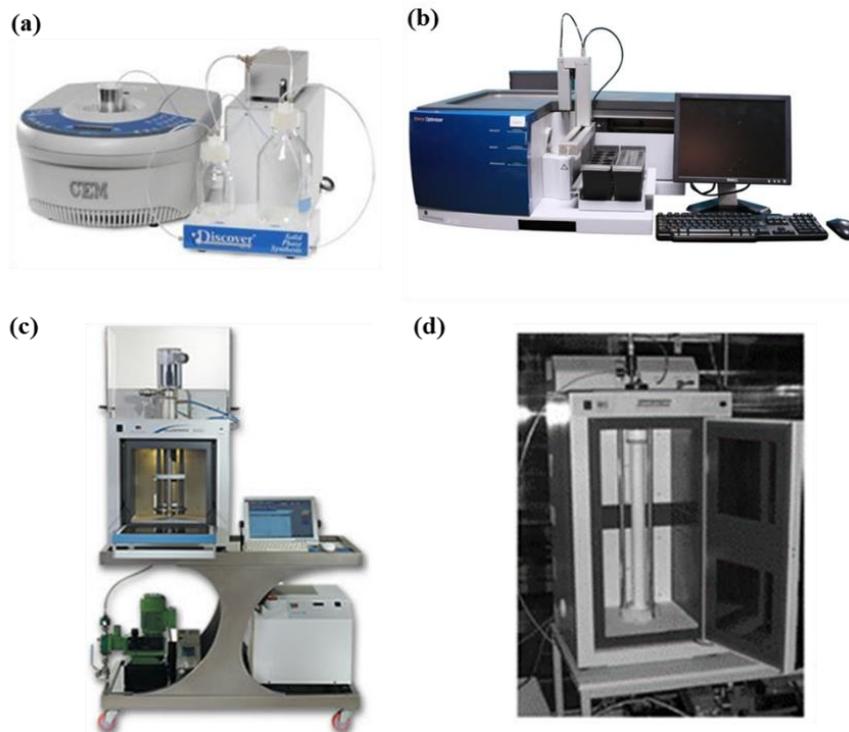


Figure I-19 Exemples de réacteurs micro-ondes commerciaux pour la synthèse chimique en continu. a) CEM Discover, b) Biotage Smith Creator, c) Milestone FlowSYNTH, d) Milestone ETHOS PILOT 4000.

Pour une plus grande échelle de production, les systèmes multimodes sont privilégiés compte tenu de leurs volumes plus importants. Le groupe de recherche de Moseley et al. ont eu recours au FlowSYNTH de Milestone (Moseley and Lawton, 2007; Moseley et al., 2008; Bergamelli et al., 2010) pour réaliser des réactions homogènes avec un flux de 1 à 6 L.h⁻¹. Il se compose d'un tube en PTFE de 200 ml protégé par une gaine en PEEK renforcé de fibres de quartz, placé verticalement dans une cavité multimode micro-ondes (jusqu'à 1600 W). Les réactifs sont pompés à partir du fond du réacteur et les produits de réaction sont refroidis avec un échangeur de chaleur. Il contient un agitateur à palettes à entraînement magnétique (figure I-19-c). On trouve également des systèmes à cavités multimodes tel que le ETHOS PILOT 4000 de Milestone pour des productions à une l'échelle allant de 0,2 L.h⁻¹ à environ 20 L.h⁻¹. (Bierbaum et al., 2003; Nüchter et al., 2004; Bierbaum et al., 2005; Kremsner et al., 2006). Le système se compose d'une cavité multimode équipée de quatre magnétrons et de deux brasseurs de modes pyramidaux. Le réacteur tubulaire de 0,88 litres (de 700 mm de longueur), constitué de quartz ou céramique, est positionné en vertical dans la cavité (figure I-19-d). Ce système peut fonctionner avec une pression jusqu'à 60 bar et une température de 240 °C.

Nombreuses sont les publications qui présentent ou font référence à l'utilisation de ces réacteurs micro-ondes commerciaux pour la mise en œuvre de la synthèse chimique en flux continu au cours des dernières années. On y remarque que la grande partie des publications reflète l'envie de leurs auteurs de démontrer les avantages de la chimie sous micro-ondes sans optimisation du système ni perspective d'industrialisation. L'utilisation prédominante des cavités disponibles dans le commerce est due à leur facilité apparente.

L'approche de l'ingénierie des procédés dans ces cas est rarement présente et la cavité micro-ondes ainsi que le réacteur, qu'elle contient, sont comme une boîte noire où seuls les paramètres d'entrée et de sortie sont connus. Le champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité est mal dominé et ne peut pas être contrôlé ou optimisé. Aucune mesure de puissance n'est présente pour nous renseigner sur l'efficacité du chauffage micro-ondes. Ainsi, et compte tenu de la difficulté de maîtrise de ces systèmes micro-ondes, certains auteurs ont préféré développer eux-mêmes leurs propres systèmes micro-ondes au niveau de leurs laboratoires.

I.3.2 Procédés développés au niveau des laboratoires

Outre les systèmes micro-ondes commercialisés, de nombreuses équipes de chercheurs et laboratoires ont développé leurs propres systèmes micro-ondes sophistiqués pour la synthèse chimique en flux continu au cours de ces dernières années. La sélection du type d'applicateur micro-ondes (monomodes, multimodes ou des structures rayonnantes) est l'une des principales préoccupations lors de la mise en place d'un système micro-ondes. Cela dépend essentiellement de la nature du procédé, ainsi que de la taille du réacteur. Sa géométrie devrait se baser sur l'objectif d'obtention d'une efficacité énergétique meilleure. Les applicateurs monomodes sont généralement les plus utilisés, car la distribution du champ électromagnétique dans ces applicateurs est bien connue et peut être contrôlée. A l'inverse des monomodes, dans les applicateurs multimodes, le champ électromagnétique ne peut être configuré analytiquement compte tenu de son inhomogénéité. Mais ils ont l'avantage d'avoir de grandes dimensions et sont relativement peu coûteux à construire. Ci-dessous certains exemples typiques de systèmes micro-ondes développés pour la synthèse chimique actuelle en flux continu sont cités.

Larhed et al., 2012, ont fait le choix de travailler avec un applicateur à ondes progressives pour la mise en place de nombreuses synthèses organiques (réactions Heck et Suzuki, synthèse de Fischer de l'indole, réarrangement Claisen, etc). Les ondes électromagnétiques sont amenées dans un seul sens vers le réacteur tubulaire (200 mm de longueur, 3 mm de diamètre interne et

6 mm de diamètre externe) à travers une antenne hélicoïdale Al-Cu qui entoure celui-ci (figure I-20-a). L'ensemble est placé dans une boîte constituée d'un matériau conducteur non-magnétique pour contenir les rayonnements micro-ondes.

Le champ électrique à l'intérieur est axial autour du réacteur et dépend de la forme donnée à l'antenne. L'énergie électromagnétique est absorbée au fur et à mesure lors de sa traversée le long du réacteur. Un bon nombre de synthèses organiques (Heck et les réactions de Suzuki, la synthèse indole Fischer, réarrangement de Claisen, etc.) ont été réalisées avec succès dans ce réacteur pour des débits compris entre 47 et 2120 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. De même pour l'équipe de Stefanidis et al., 2014, sauf que dans leur cas c'est le réacteur en verre borosilicaté, ayant la forme d'un serpentin dénommé SPIN M (40 mL à 150 mL), qui entoure la ligne de transmission droite verticale (Figure I-20-b). Le tout est à l'intérieur d'une cuve de refroidissement métallique montée sur un guide d'ondes en forme de U avec un court-circuit réglable et un adaptateur d'impédance. Ce système est actuellement commercialisé par SAIREM. Ce système peut produire jusqu'à 1 $\text{Kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

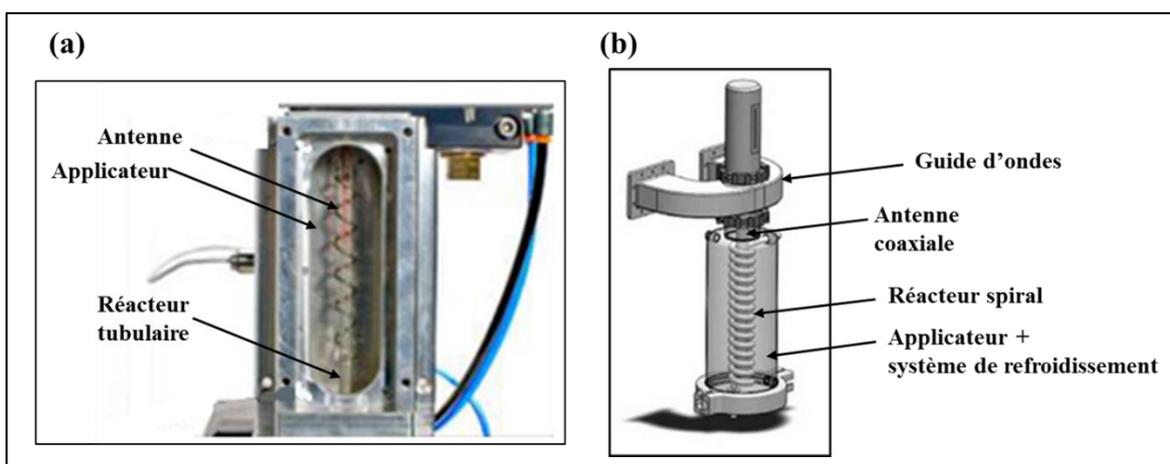


Figure I-20. Réacteur micro-ondes continu à ondes progressives : (a) utilisé par Larhed et al., 2012, (b) développé par Stefanidis et al., 2014.

Pour pratiquer la chimie fine en flux continu sous chauffage micro-ondes, le groupe de Schouten et al., 2012, ont opté pour une cavité résonante monomode à 2,45 GHz, où la distribution du champ électromagnétique est bien définie (Patil et al., 2012). Le guide d'ondes, de section rectangulaire, est équipé d'un court-circuit mobile, qui permet le réglage de la longueur du guide de sorte que le maximum du champ électromagnétique soit positionné au niveau du réacteur chimique pour une absorption maximale de l'énergie électromagnétique (figure I-21).

Le système est équipé d'un isolateur et d'un adaptateur d'impédance à tiges plongeantes pour minimiser les réflexions. La puissance réfléchiée a été enregistrée, avec une précision de 10 %, en utilisant une antenne équipée d'une diode placée dans l'isolateur. L'efficacité de chauffage dans le système s'élevait jusqu'à 96 %. Un milli-réacteur multitubulaire avec un échangeur de chaleur à contre-courant a été utilisé avec une production de 1 Kg.jour⁻¹. Le réacteur est composé de sept tubes de quartz, avec un diamètre interne de 2 mm et une longueur de 166 mm. Un tube est positionné au centre et les six autres dans une disposition hexagonale à une distance de 3,5 mm à partir de l'axe central. Le tout est inséré dans un cylindre, avec un diamètre interne de 1,2 cm et une longueur de 0,137 m, où un flux de liquide de refroidissement (Toluène) évite la surchauffe du mélange réactionnel.

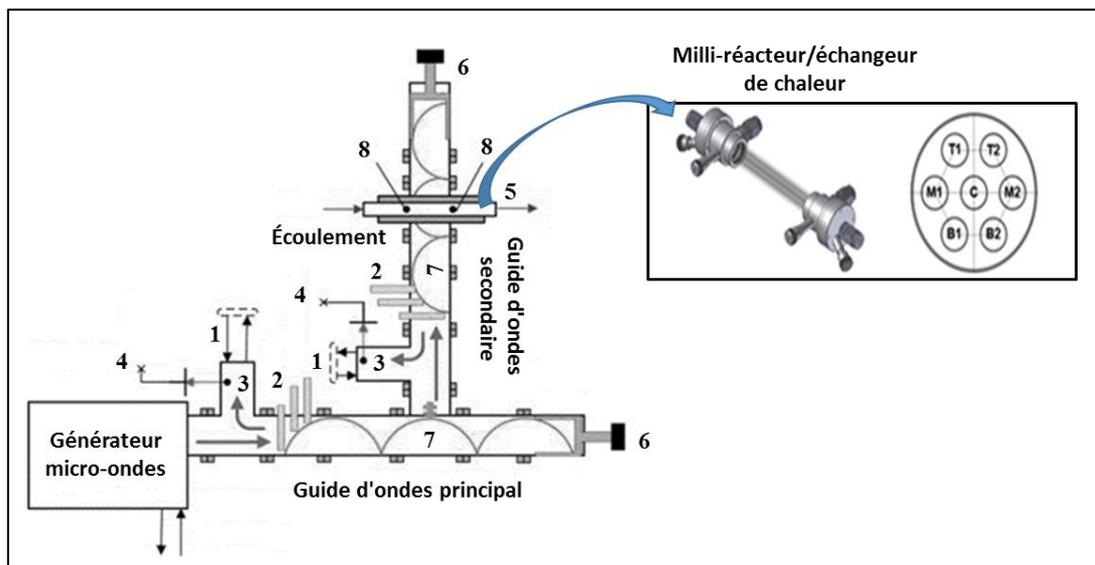


Figure I-21. Le réacteur micro-ondes (monomode) développé par Schouten et al. 2012. (1. Charge à eau, 2. Adaptateur d'impédance à 3 tiges plongeantes, 3. Circulateur, 4. Capteur de puissance réfléchiée, 5. Réacteur tubulaire, 6. Court-circuit mobile, 7. Profil du champ électrique, 8. Capteur de température).

Une cavité résonnante cylindrique monomode (TM₁₀) renfermant un réacteur tubulaire en quartz (1,5 mm de diamètre interne et de 100 mm de longueur), a été introduite par Nishioka et al., 2013 (figure I-22). C'est un réacteur micro-onde à flux continu fonctionnant à des pressions élevées allant jusqu'à 10 MPa pour la synthèse des nanoparticules de cuivre. Le système est pressurisé en utilisant un gaz, éliminant ainsi les risques de colmatage. La pompe utilisée peut fonctionner à des débits de 0,06 à 180 mL.h⁻¹.

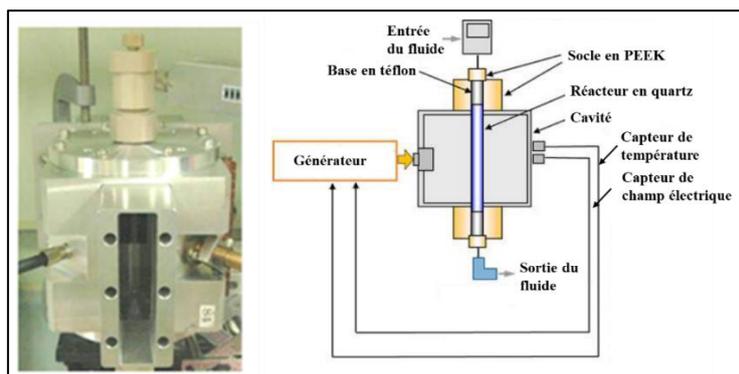


Figure I-22. Cavité micro-ondes cylindrique développée par Nishioka et al., 2013.

Une autre approche très intéressante au point de vue intensification des procédés est le couplage du chauffage micro-ondes et la technologie des microréacteurs à écoulement en continu. En associant les trois technologies, il est possible d'ajuster la température dans la zone chauffée en temps réel afin d'optimiser les réactions organiques. Les microréacteurs se distinguent par de nombreuses caractéristiques telles qu'un rapport surface/volume important améliorant ainsi le transfert de chaleur et de matière. L'utilisation des microréacteurs sous micro-ondes est un moyen efficace pour réaliser des synthèses chimiques à flux continu intéressantes à petite échelle. Ceci a eu un impact important dans le développement de l'industrie de la chimie fine.

Beaucoup de systèmes ont été développés depuis quelques années impliquant des micro- ou des milli-canaux. Un bon exemple est donné par le réacteur micro-ondes en PEEK (Polyétheréthércétone) développé par Kunz et al., 2005 et Cecilia et al., 2007. Ils ont fait une combinaison très intéressante entre la miniaturisation, la catalyse hétérogène et le chauffage par micro-ondes. Le réacteur est composé de cinq anneaux de Raschig poreux (9 mm de diamètre), séparés par des joints, alignés sur un tube perforé et puis enveloppés dans un tube en polymère PEEK (figure I-23). Les réactifs s'écoulent à travers les pores des anneaux et sortent par le tube intérieur perforé. Le réacteur est placé dans un four micro-ondes (Anton PAAR Synthos 3000).

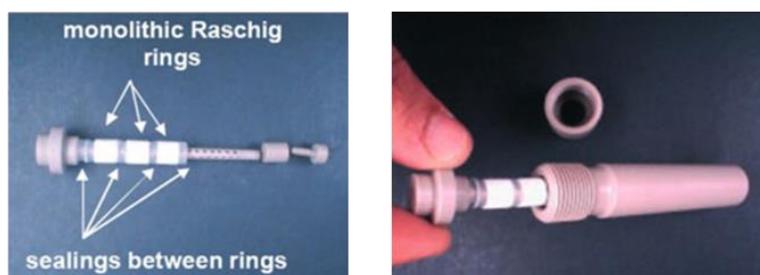


Figure I-23. Anneaux de Raschig poreux alignés sur un tube perforé (à gauche) et le réacteur micro-ondes PEEK développé par Kunz et al, 2005, Cecilia et al., 2007.

D'autres travaux sur la synthèse chimique en flux continu sous micro-ondes impliquant l'utilisation de micro ou milli réacteurs ont été publiés dans les journaux scientifiques. On y trouve des microréacteurs sous forme de deux plaques de verre avec des réservoirs (He et al., 2004a), de tubes en U (He et al., 2004b, 2005a), de tubes capillaires (Sauks, 2013; Sauks et al., 2014 ; Comer and Organ, 2005a, 2005b), de serpents (Wilson et al., 2004 ; Matsuzawa et al., 2012), etc. Tous les exemples cités ci-dessus sont pour des tests ou production à l'échelle du laboratoire, allant de quelques microlitres à une dizaine de millilitres par minute.

Outre le développement de la synthèse chimique sous micro-ondes au niveau du laboratoire, le défi est d'étendre cette production au niveau industriel (plus de 1 kg.h^{-1}). L'extrapolation est toutefois ambitieuse et difficile compte tenu de la profondeur de pénétration des micro-ondes, qui est de quelques centimètres dans la plupart des mélanges réactionnels, limitant la taille du réacteur. Toutefois, l'emploi de débits plus importants exige une puissance micro-ondes plus élevée ce qui augmenterait les risques de surchauffe, de points chauds et d'inhomogénéités de température dans les réactifs. Des générateurs avec des puissances importantes et qui nécessitent des systèmes de refroidissement performant devraient être mis en place pour de tels procédés, augmentant ainsi le coût. Les procédés micro-ondes dans le domaine agro-alimentaire ou même la vulcanisation du caoutchouc sont bien établis à l'échelle industrielle (environ 500 kg.h^{-1}), ce qui n'est pas le cas pour la chimie. Comme cité précédemment, il existe dans le commerce des réacteurs micro-ondes permettant une production de quelques kilogrammes par jour (tel que le FlowSynth). Certains ont été cités, critiqués et comparés dans une publication de Strauss (2009).

Un procédé industriel micro-ondes a été conçu par Esveld et al., 2000, pour traiter des réactions sans solvant avec des débits de 10 à 100 kg.h^{-1} à une vitesse de chauffage de $25 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. L'applicateur micro-ondes, ayant une forme de tunnel, est multimode. Il est relié à un générateur de micro-ondes de 6 kW (à $2,45 \text{ GHz}$) par un guide d'onde avec des antennes à fentes. Le récipient de réaction se compose d'un ensemble de supports Pyrex ouverts (surface de 350 cm^2) serrés l'un contre l'autre et introduits dans la cavité à une vitesse de 17 cm.min^{-1} sur un tapis roulant en Téflon recouvert d'une toile de fibres de verre (figure I-24). Chaque support peut contenir jusqu'à 493 g de matériau. La répartition du champ électrique et la température dans le réacteur ont été modélisées et ensuite validées expérimentalement. Une réaction d'estérification catalysée (argile montmorillonite) sans solvant de l'acide stéarique avec de l'alcool stéarylique à $170 \text{ }^\circ\text{C}$ a été testée avec un temps de séjour de 30 min . L'efficacité globale du réacteur était estimée à environ 37% sachant que le flux de chaleur par rayonnement et convection a été

négligé dans le bilan thermique global. De plus, l'inconvénient de ce système est qu'il ne peut être utilisé qu'à pression atmosphérique et des inhomogénéités de la température dans les récipients ont été observées. Il est également incommode pour les réactions libérant des vapeurs chimiques (éventuellement toxiques), car ces dernières s'échappent librement à travers le tapis roulant.

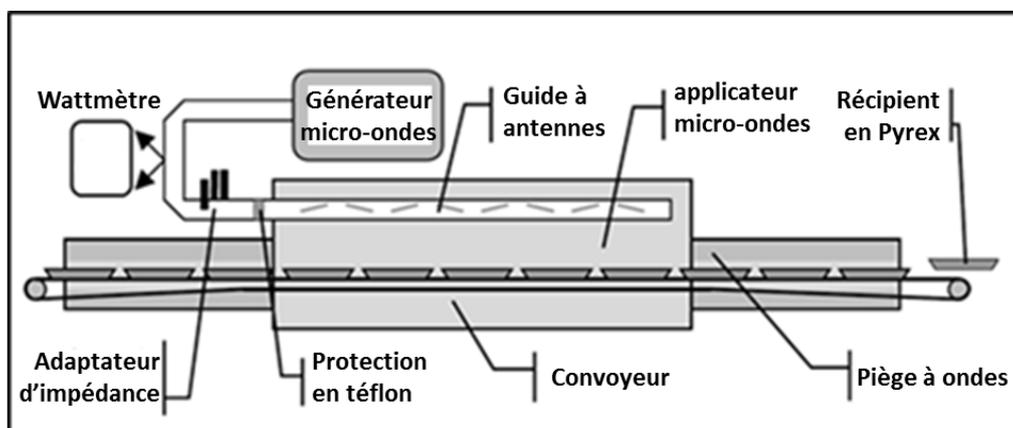


Figure I-24. Procédé micro-ondes en continu à l'échelle industrielle présenté par Esveld et al., 2000.

Morschhäuser et al., 2012, ont conçu un réacteur fonctionnant à l'échelle industrielle, avec une production allant jusqu'à 20 L.h^{-1} à haute température/pression ($310 \text{ °C} / 60 \text{ bar}$). Le réacteur, constitué de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ un matériau transparent aux ondes, est de forme cylindrique (10 mm de diamètre intérieur et 75 cm de longueur). Il est inséré dans un applicateur cylindrique monomode (TM_{10}). Le tout est relié à un magnétron standard d'une puissance de 0,6 à 6 kW et 2,45 GHz de fréquence (figure I-25). La température, à l'entrée et à la sortie du réacteur, et la pression sont enregistrées respectivement à l'aide de sonde PT100 et d'une cellule de pression. L'applicateur est équipé d'un système de contrôle de sécurité permettant d'arrêter immédiatement le procédé dans le cas d'un changement brusque de tout paramètre. Ce réacteur a été testé sur quatre réactions chimiques avec des débits de 3,5 à $6,0 \text{ L.h}^{-1}$ et a été validé comme étant un instrument sûr et efficace énergétiquement.

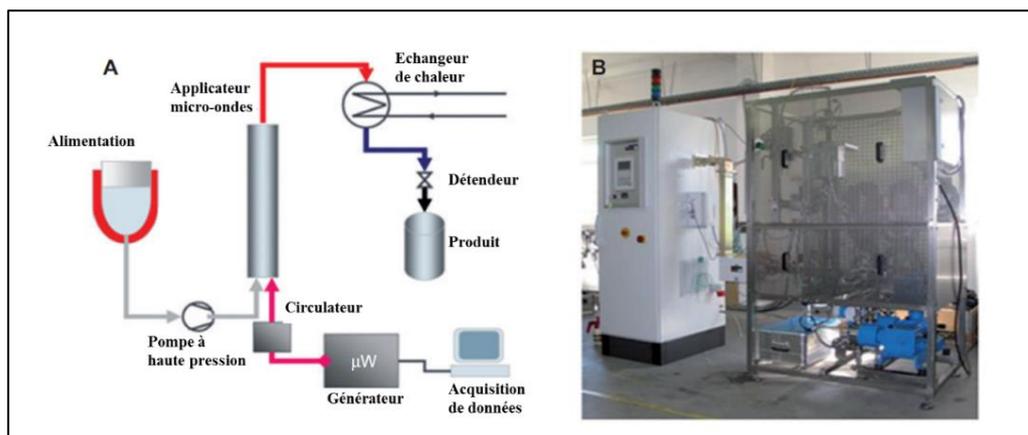


Figure I-25. Schéma et image du procédé micro-ondes en continu développé par Morschhäuser et al., 2012.

Une autre méthode pour l'extrapolation de la chimie en flux continu sous micro-ondes a été proposée par Schouten et al., 2014. Elle consiste en la mise en place de plusieurs cavités micro-ondes monomodes en série, toutes reliées à un seul générateur, le long d'un réacteur tubulaire en quartz afin d'augmenter la capacité du réacteur (en temps de séjour) et de ce fait augmenter le taux de production (figure I-26). L'utilisation de 18 cavités en série a permis une conversion de 99 % de la réaction d'estérification de l'acide acétique et de l'éthanol avec un débit de 170 kg.h⁻¹ de produit par kilogramme de catalyseur.

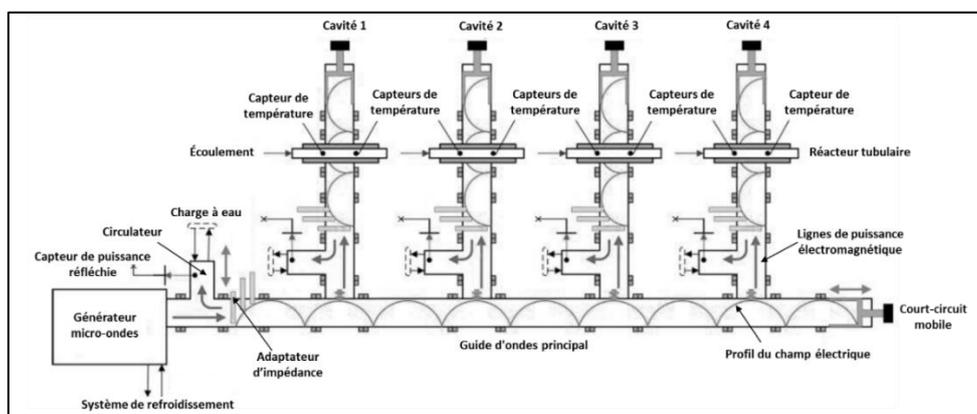


Figure I-26. Schéma illustrant le dispositif micro-ondes utilisé par Schouten et al., 2014.

Récemment, Polaert et al., 2017, ont conçu un réacteur micro-ondes sous pression très original pour une synthèse chimique en flux continu à l'échelle industrielle. Il permet de travailler avec des débits de l'ordre du kilogramme par heure dans des conditions de pression et de température allant jusqu'à 7 MPa et 200 °C. Ce système (figure I-27) a été développé à la suite de nombreuses modélisations visant à optimiser les rendements énergétiques. Ils ont étudié de plus près la propagation des micro-ondes et optimisé les différents paramètres de tels procédés.

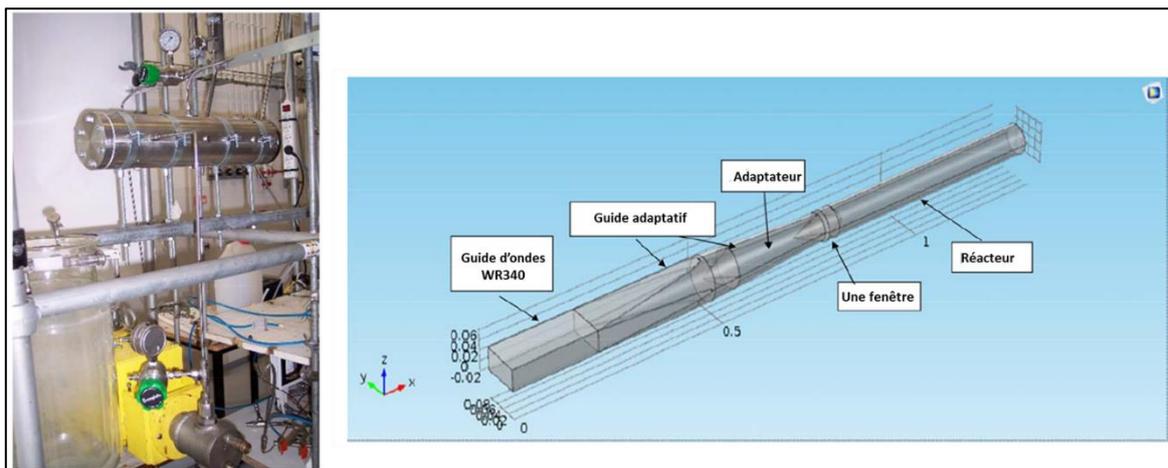


Figure I-27. Image et schéma du réacteur micro-ondes conçu par Polaert et al., 2017.

Par ailleurs, l'extrapolation des procédés micro-ondes peut être également possible en diminuant la fréquence des ondes. Ceci permettra d'avoir des dimensions d'applicateur plus importantes. En industrie on trouve des équipements micro-ondes fonctionnant à une fréquence de 915 MHz (incluse dans la bande ISM). Cette dernière permet d'obtenir une profondeur de pénétration plus importante que celle obtenue à la fréquence de 2,45 GHz, en relation avec une longueur d'onde plus élevée. De ce fait toutes les dimensions des équipements à 2.45 GHz seront multipliées par un facteur de 2,68. Ce facteur représente le rapport des longueurs d'ondes. Ceci peut être une solution adéquate pour le dimensionnement des réacteurs depuis l'échelle laboratoire vers une plus grande échelle de production.

En résumé, nous avons constaté que le couplage entre les technologies d'écoulement continu et le chauffage par micro-ondes permet non seulement de réaliser un grand nombre des avantages individuels de chaque technique, mais aussi élimine l'obstacle majeur des micro-ondes : la profondeur de pénétration. Ceci a été réalisé en réduisant les volumes tout en gardant une synthèse à relativement grande échelle. Cette association a eu un impact significatif sur le développement de l'industrie chimique et a permis de mettre en œuvre certaines transformations chimiques souvent considérées comme trop extrêmes.

I.3.3 Procédés utilisant du carbure de silicium

Les réacteurs fabriqués à partir de carbure de silicium (SiC) et chauffés sous micro-ondes sont très peu nombreux, particulièrement en régime continu. Comme évoqué précédemment, ils imitent un réacteur avec un chauffage par conduction thermique des réactifs tout en maintenant un chauffage rapide grâce à sa diffusivité thermique remarquablement élevée. C'est un avantage

pratique dans la chimie micro-ondes, compte tenu qu'il rend possible le chauffage rapide de tout milieu réactionnel à des températures élevées, en dépit de leur nature diélectrique (Obermayer et al., 2009). De plus, sa résistance mécanique et thermique prévient les éventuelles défaillances du réacteur. Il est résistant même face à la présence des produits corrosifs, de points chauds, et de réactions fortement exothermiques (Gutmann et al., 2010).

Après de nombreuses défaillances de leur réacteur en verre, suite à la formation de points chauds lors de réactions à médiations métalliques ou catalysées par un métal, Konda et al., 2014, l'ont remplacé avec un tube en SiC de même dimensions (200 mm de longueur, 3 mm de diamètre interne et 6 mm de diamètre externe). Les auteurs ont montré que ceci a permis non seulement de contourner les problèmes de défaillance du réacteur, mais a permis également de chauffer de manière homogène le mélange réactionnel circulant dans le réacteur et d'atteindre une température stable en quelques secondes (figure I-28). Ce réacteur a été validé avec deux types de réactions : Mizoroki-Heck et Suzuki-Miyaura.

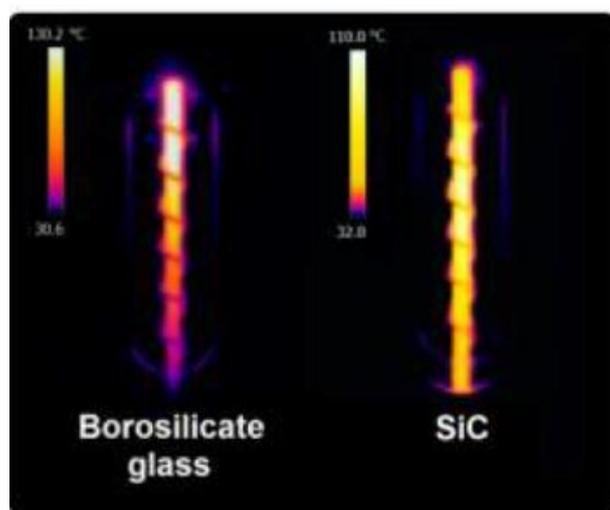


Figure I-28. Image obtenue avec une caméra thermique FLIR, représentant le chauffage sous micro-ondes des réacteurs tubulaires en verre et en SiC remplis de réactifs (Konda et al., 2014).

Afin de pouvoir chauffer des mélanges réactionnels à haute température sans subir de changement de phase, Sauks et al., 2014 ont choisi un réacteur capillaire épais pour atteindre facilement des hautes pressions. Pour cela, ils ont également fait le choix d'utiliser le carbure du silicium pour construire le réacteur. Ce dernier est sous forme tubulaire de 5 mm de diamètre extérieur, de 1,75 mm de diamètre inférieur et de 170 mm de longueur. Le volume du réacteur dans la zone irradiée par les micro-ondes est de 103,4 μ L. Ce réacteur a été testé jusqu'à une pression de 73 bar sans défaillance ou fuite du système.

De plus le SiC permet un environnement unique où n'importe quel solvant peut être utilisé efficacement. L'efficacité du réacteur a été évaluée à l'aide de deux réactions : le réarrangement de Claisen et la synthèse de benzimidazole. Dans le cas de cette dernière, le mélange réactionnel a pu être chauffé au point supercritique de l'acide acétique, ce qui a permis de réaliser la réaction en quelques secondes dans des conditions de flux continu.

A la fin de notre synthèse de la littérature scientifique, nous n'avons pas trouvé de méthodes ou protocoles précis pour la conception et le dimensionnement de réacteurs micro-ondes en continu à grande ou petite échelle. Estel et al., 2017, ont réalisé une synthèse des réacteurs chimiques micro-ondes continus rapportés dans la littérature. La grande partie des chercheurs utilisent pour réacteurs les ampoules et les tubes, majoritairement en verre borosilicaté, qui sont fournis avec les systèmes chimiques micro-ondes commerciaux. Sinon les réacteurs en verre ou quartz déjà existants, droits ou courbés pour lesquels la longueur dépend du temps de séjour voulu, sont réadaptés pour tenir dans l'applicateur ou la cavité micro-ondes.

En parallèle et depuis quelques années, certains chercheurs ont développé des réacteurs répondant au mieux aux exigences de la réaction chimique au niveau de l'homogénéité de chauffage, la sécurité, l'efficacité et le contrôle des paramètres de la réaction. Comme exemple, pour contrôler le chauffage, Patil et al., 2012, ont utilisé du toluène, un fluide transparent aux micro-ondes, comme fluide de refroidissement. Une autre technique développée par Baxendale et al., 2013, consiste en l'ajout d'inserts (différentes géométries) de téflon imprégnés de carbone (C/PTFE) dans un tube en verre (figure I-29). Non seulement il permet de chauffer davantage les solvants et réactifs à faible absorption de micro-ondes par conduction thermique, mais également améliore l'hydrodynamique à l'intérieur du réacteur en apportant un mélangeage supplémentaire. Patil et al. 2014, ont procédé à de la modélisation numérique d'un réacteur à flux continu chauffé par micro-ondes, afin de montrer l'influence de la vitesse du liquide sur la température et les profils d'absorption d'énergie à micro-ondes.



Figure I-29. Image d'un insert C/PTFE développé par Baxendale et al., 2013.

Les procédés micro-ondes, en particulier, nécessitent la mesure et le contrôle de nombreux paramètres, et plus particulièrement la température et la puissance micro-ondes. Ceci est essentiel afin d'avoir un procédé rentable, fiable et sécurisé. Les capteurs sont divisés en deux groupes : capteurs dédiés à la sécurité, tel que le détecteur de fuite des micro-ondes, et des capteurs de surveillance et de contrôle, habituellement intégré à l'intérieur du système. L'optimisation énergétique est une clé dans l'intensification des procédés permettant de réaliser des économies non-négligeables spécialement lors de l'industrialisation du procédé.

I.4 Conclusion

La chimie sous micro-ondes a d'ores et déjà prouvé sa valeur et son appartenance à la chimie durable. Cependant, le chauffage par hystérésis diélectrique est une méthode de chauffage non-conventionnelle dans l'ingénierie chimique. Sa maîtrise, dans un procédé industriel ou à l'échelle du laboratoire, nécessite des connaissances solides en électromagnétisme et une bonne pratique de la mise en œuvre des systèmes micro-ondes. Ce chapitre nous a permis de mieux connaître la nature et la spécificité de l'énergie électromagnétique transportée par les micro-ondes, son interaction avec la matière et l'importance de l'acquisition des données sur les propriétés diélectriques et magnétiques des milieux réactionnels. Nous avons également pu relever les limitations et les restrictions qui s'imposent actuellement sur l'utilisation des micro-ondes en chimie en régime continu. Les réacteurs micro-ondes à écoulement continu commercialisés sont généralement peu optimisés énergétiquement. Le champ électromagnétique dans ces applicateurs est mal connu et ne peut être maîtrisé. De plus, la mesure de la puissance micro-ondes, incidente et/ou réfléchie, est quasi-inexistante dans la grande majorité de ces systèmes. Ainsi, l'efficacité du chauffage micro-ondes est inconnue et le rendement énergétique est souvent très insatisfaisant notamment dans le cas des solutions aqueuses, compte tenu que l'eau provoque d'importantes réflexions à sa surface. D'un autre côté, nous avons constaté que les réacteurs micro-ondes continus développés et optimisés par les chercheurs au niveau de leurs laboratoires sont dédiés à la recherche et ont rarement été commercialisés et aucune méthodologie de conception de ce type de réacteurs n'a été publiée.

Le carbure de silicium (SiC) présente des propriétés uniques en termes d'effusivité thermique et de résistance chimique et thermique. C'est aussi un bon absorbant de l'énergie électromagnétique, permettant ainsi la mise en œuvre de toute chimie sous micro-ondes. Malgré les avantages qu'ils offrent, les réacteurs en carbure de silicium ne sont pas très utilisés dans les procédés chimiques sous micro-ondes. Dans les rares cas trouvés, le réacteur SiC a été

utilisé comme un réacteur démonstratif, avec des géométries simples, répondant aux problèmes de défaillance ou endommagement des réacteurs micro-ondes standards.

Il est clair que le développement des procédés chimiques sous micro-ondes dépend fortement de l'évolution des équipements micro-ondes (technologie), ainsi que des organes de contrôle et de mesure. Mais il va également dépendre des méthodes et des outils de l'ingénierie des procédés qui lui seront consacrés : optimisation et intensification de procédés. De nouveaux procédés requièrent de nouvelles démarches scientifiques de conception. Ces dernières peuvent être considérablement simplifiées à l'aide d'outils de modélisation et de simulation. Il est fondamental d'intégrer les bases de l'électromagnétisme dans les phases de conception des systèmes micro-ondes à flux continu, et de les associer aux bases de la thermique et de l'hydrodynamique, afin d'adapter le design à la réaction. Les outils de modélisation et de simulation (COMSOL Multiphysics[®], HFSS, ANSYS[®], etc.) constituent un atout dans la conception et l'optimisation des réacteurs en général, en donnant accès à des paramètres clés et permettant la réalisation de calculs longs et difficiles. La modélisation permet de dimensionner et optimiser les applicateurs micro-ondes ainsi que les réacteurs chimiques.

Chapitre II : Caractérisation diélectrique et magnétique des matériaux employés

L'acquisition des données diélectriques et magnétiques des matériaux impliqués dans la conception d'un procédé chimique sous micro-ondes est une étape fondamentale. Celles-ci conditionnent la distribution du champ électromagnétique dans l'ensemble applicateur, réacteur et éléments de liaisons. Ceci est valable également pour la puissance micro-ondes absorbée par la globalité du système (réacteur + réactifs), et qui entraîne l'échauffement de ce dernier. En résumé, les propriétés diélectriques et magnétiques sont des paramètres clés pour la modélisation et l'optimisation des profils de champ et de température. La première étape expérimentale de ce travail de recherche est la construction d'une base de données incluant les propriétés diélectriques et magnétiques des matériaux qui constituent le réacteur micro-ondes et ce qu'il contient. Il s'agit du carbure de silicium et de certains solvants et milieux réactionnels représentatifs de la majorité de ceux présents en génie chimique. Il convient de noter qu'une étude préliminaire a permis l'acquisition des propriétés magnétiques de ces matériaux.

Les données diélectriques, contrairement aux propriétés thermiques, sont peu diffusées dans les publications et ouvrages scientifiques ou même sont controversées dans certain cas. Comme mentionné dans la partie I-1, les propriétés diélectriques du SiC, dont les conditions de mise en œuvre et la valorisation sont au centre de cette thèse, dans le domaine de fréquence des micro-ondes sont peu présentes. De ce fait, nous avons procédé aux mesures expérimentales des propriétés diélectriques des matériaux utilisés, en particulier le carbure de silicium. Celui utilisé est de type α (SiC BOOSTEC®). Différentes formes d'échantillons pour la mesure de permittivité ont été fabriquées et fournies par MERSEN BOOSTEC.

Dans un milieu réactionnel, ce sont généralement les propriétés diélectriques du solvant qui dominant. De ce fait et afin de représenter au mieux le comportement d'une majorité de milieux réactionnels sous micro-ondes, trois solvants de natures diélectriques différentes ont été sélectionnés pour cette étude : eau distillée, éthanol absolu et toluène (technical grade). Ces derniers sont des solvants fréquemment utilisés dans les réactions chimiques. Puisque les permittivités relatives de l'eau et de l'éthanol ont été trouvées dans la bibliographie, les mesures expérimentales ont été uniquement effectuées pour le toluène et le SiC.

II.1 Données issues de la bibliographie

II.1.1 Permittivité de l'eau en fonction de la température

De nombreuses études ont porté sur la mesure des propriétés diélectriques de l'eau dans une large gamme de fréquences et de températures à pression atmosphérique ou sous pression

(Akerlof, 1932; Kaatze, 1989; Ellison et al., 1996; Okada et al., 1997; Hamelin et al., 1998; Okada et al., 1999; Floriano and Nascimento, 2004; Ellison, 2007; Risman and Wäppling-Raaholt, 2007; Pátek et al., 2009; Plugatyr and Svishchev, 2009). En grande partie l'interprétation de ces mesures est basée sur le modèle de Debye. Okada et al., 1997, 1999 et Yao and Hiejima, 2002, ont constaté que la permittivité de l'eau liquide était indépendante de la pression, à une température inférieure à 350 °C.

Récemment, Saggadi, 2014, a regroupé ces valeurs et a pu présenter l'évolution de permittivité relative de l'eau en température, à pression atmosphérique, à une fréquence de 2,45 GHz (figure II-1). A pression atmosphérique et pour des températures entre 16 °C et 100 °C, la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité relative de l'eau à 2,45 GHz, sont données par :

$$\varepsilon_r'(T) = -2,8175 \cdot 10^{-4} T^2(^{\circ}\text{C}) - 2,4986 \cdot 10^{-1} T(^{\circ}\text{C}) + 82,987 \quad \text{Eq. II-1}$$

$$\varepsilon_r''(T) = 3,6942 \cdot 10^{-7} T^4(^{\circ}\text{C}) - 1,0810 \cdot 10^{-4} T^3(^{\circ}\text{C}) + 1,2409 \cdot 10^{-2} T^2(^{\circ}\text{C}) - 7,2110 \cdot 10^{-1} T(^{\circ}\text{C}) + 21,003 \quad \text{Eq. II-2}$$

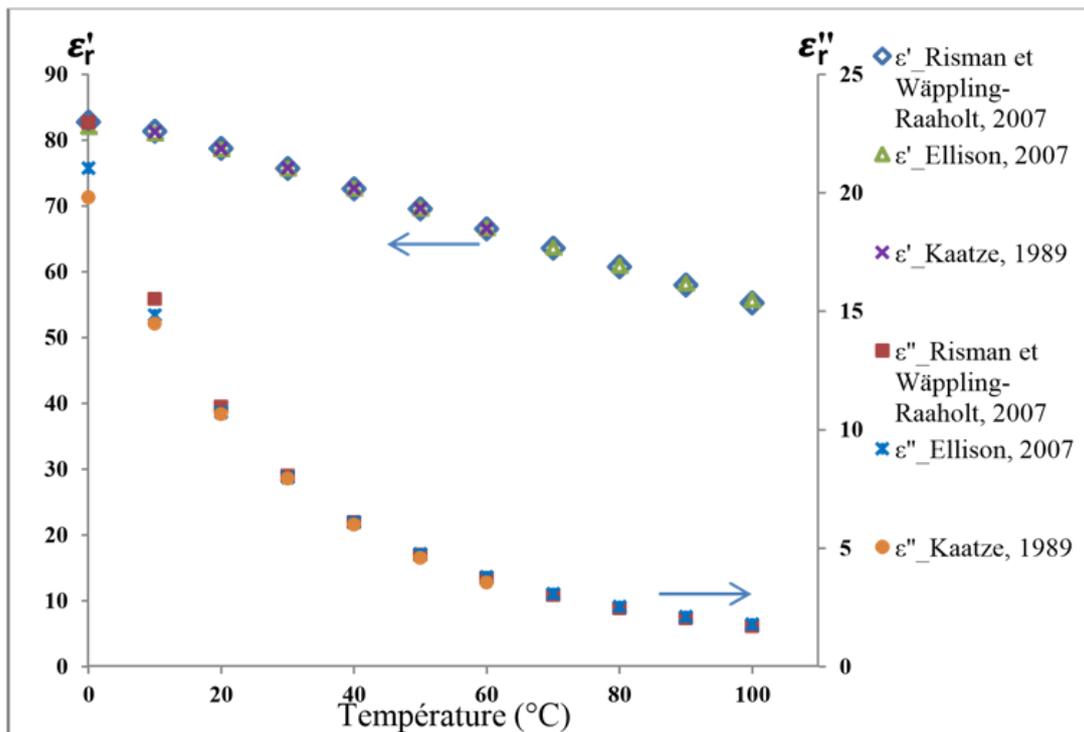


Figure II-1. Permittivité diélectrique relative (partie réelle ε_r' et partie imaginaire ε_r'') de l'eau en fonction de la température à 2,45 GHz et sous pression atmosphérique (Saggadi, 2014).

II.1.2 Permittivité de l'éthanol en fonction de la température

La permittivité relative de l'éthanol a principalement été déterminée à partir des travaux de A P Gregory and R N Clarke (2012). Dans leurs travaux, ils présentent les résultats de mesure de la permittivité relative complexe des liquides diélectriques de référence, effectuées au « National Physical Laboratory » (NPL) au Royaume-Uni. Les mesures ont été réalisées pour des températures entre 10 °C et 50 °C par pas de 5 °C, dans la gamme de fréquences de 30 MHz à 5 GHz à l'aide de cellules coaxiales et d'analyseurs de réseaux vectoriels. Pour chaque liquide polaire, une équation de relaxation appropriée a été choisie, pour donner le meilleur ajustement. Pour les alcools, incluant l'éthanol, la formule utilisée est l'équation de relaxation de Debye- Γ_r , exprimée comme suit :

$$\varepsilon_r(T) = \varepsilon'_r - j \varepsilon''_r = \varepsilon_H + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_H}{1 + j \frac{f}{f_{r(b)}}} - j f \Gamma_r \quad \text{Eq. II-3}$$

$$\varepsilon'_r(T) = \varepsilon_H + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_H}{1 + \left(\frac{f}{f_{r(b)}}\right)^2} \quad \text{Eq. II-4}$$

$$\varepsilon''_r(T) = \frac{f}{f_{r(b)}} \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_H}{1 + \left(\frac{f}{f_{r(b)}}\right)^2} + f \Gamma_r \quad \text{Eq. II-5}$$

Avec, ε_s la permittivité statique ($f = 0$), ε_H la permittivité théorique limite à haute fréquence de la plus basse fréquence de relaxation $f_{r(b)}$ (en GHz) à la fréquence f . $f \Gamma_r$ représente la contribution linéarisée de la deuxième relaxation (Tableau II-1).

Temp.	ε_s	unc.	f_r (GHz)	unc.	ε_H	unc.	Γ_r (ns)	unc.
10	26.79	0.04	0.596	0.003	4.624	0.021	0.075	0.007
15	25.95	0.04	0.700	0.003	4.590	0.023	0.071	0.008
20	25.16	0.04	0.829	0.003	4.531	0.017	0.059	0.005
25	24.43	0.04	0.964	0.005	4.505	0.033	0.056	0.012
30	23.65	0.04	1.124	0.007	4.471	0.043	0.054	0.014
35	22.88	0.04	1.303	0.008	4.439	0.052	0.053	0.016
40	22.16	0.04	1.511	0.010	4.410	0.066	0.050	0.018
45	21.45	0.04	1.745	0.013	4.394	0.086	0.049	0.022
50	20.78	0.04	2.010	0.016	4.378	0.108	0.044	0.025

Tableau II-1. Evolution des paramètres de la loi de Debye- Γ_r en fonction de la température en °C et leur incertitude associée (unc) pour l'éthanol (A P Gregory and R N Clarke, 2012).

Au final, nous obtenons la permittivité complexe de l'éthanol (99,8 %) à 2,45 GHz (figure II-2). Pour des températures entre 10 °C et 50 °C, la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité sont données par :

$$\varepsilon_r'(T) = 1,800269 \cdot 10^{-3} T^2(^{\circ}C) + 2,179415 \cdot 10^{-2} T(^{\circ}C) + 5,480487 \quad \text{Eq. II-6}$$

$$\varepsilon_r''(T) = -1,603225 \cdot 10^{-3} T^2(^{\circ}C) + 1,700903 \cdot 10^{-1} T(^{\circ}C) + 3,690182 \quad \text{Eq. II-7}$$

L'éthanol, dans cette gamme de température et à pression atmosphérique, possède un facteur de perte relatif variant entre 4 et 8. L'éthanol est donc un fluide moyennement absorbant de l'énergie électromagnétique.

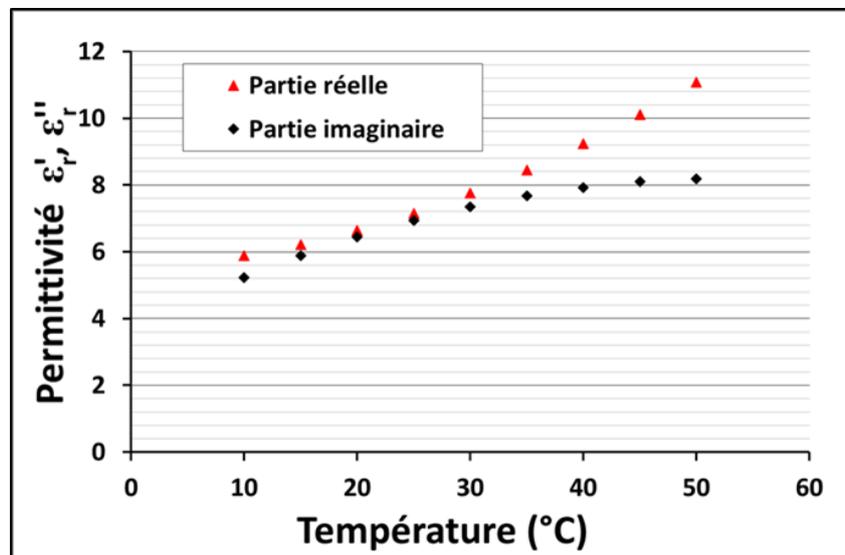


Figure II-2. Permittivité diélectrique relative (partie réelle ε' et partie imaginaire ε'') de l'éthanol en fonction de la température à 2,45 GHz (A P Gregory and R N Clarke, 2012).

II.2 Méthodes expérimentales de mesure des propriétés diélectriques

Deux bancs de mesure des propriétés diélectriques et magnétiques ont été utilisés dans cette thèse. L'un utilise la méthode de la sonde coaxiale (en réflexion) et l'autre, une méthode de mesure des petites perturbations en cavité résonnante.

II.2.1 Méthode de la sonde coaxiale

C'est une méthode en ligne de transmission coaxiale particulière, permettant la mesure des propriétés diélectriques de nombreux matériaux (fluides ou solides) dans une large gamme de

fréquence et de température. Cette technique de mesure comprend une ligne coaxiale dont l'extrémité ouverte est appliquée à la surface du matériau à caractériser (Roussy and Pearce, 1995). Il est essentiel de s'assurer que le contact entre les deux soit bien établi et qu'il n'y a pas d'espace d'air. Principalement il existe deux types de sondes : les sondes affleurant l'échantillon de mesure et les sondes pénétrantes (figure II-3).

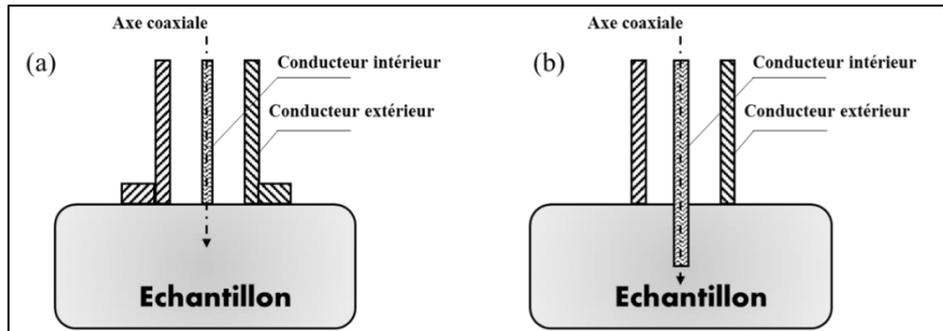


Figure II-3. Sonde coaxiale en contact du matériau diélectrique. a) Sonde affleurante. b) Sonde pénétrante.

On considère que seul le mode fondamental TEM peut se propager le long de la ligne coaxiale. A l'extrémité de la sonde, l'onde électromagnétique interagit avec le matériau de mesure à cause du changement de milieu. Une partie de l'énergie électromagnétique de l'onde est absorbée par le diélectrique, une autre partie est réfléchiée et le reste est transmis. Un analyseur de réseau vectoriel est utilisé pour analyser les grandeurs des ondes émises et réfléchiées.

II.2.1.a Principe de mesure

Les propriétés diélectriques du matériau sont obtenues en mesurant le coefficient de réflexion Γ , qui est défini comme étant le rapport des amplitudes de l'onde incidente A_i et de l'onde réfléchiée A_r , de fréquence f . L'approche la plus employée pour la détermination du coefficient de réflexion Γ est la méthode capacitive à partir de l'admittance de la sonde Y_0 et l'admittance de la sonde quand elle est en contact avec l'échantillon Y à la fréquence f (Roussy and Pearce, 1995). L'admittance, qui est l'inverse de l'impédance, est une conductance complexe. La partie réelle de l'admittance représente la conductance G et la partie imaginaire décrit l'effet capacitif du matériau C .

$$\Gamma = \frac{Y_0 - Y(f)}{Y_0 + Y(f)} \quad \text{Eq. II-8}$$

$$Y(\omega) = G + j\omega \quad \text{Eq. II-9}$$

Dans le but de déterminer l'expression du coefficient de réflexion, le modèle capacitif consiste à remplacer l'ensemble du système (sonde + échantillon de mesure) par des capacités (figure II-4). Pour que cette approche soit vérifiée, il est primordial de ne pas avoir d'autres réflexions supplémentaires sur l'autre face du matériau à caractériser. De ce fait, il existe une épaisseur inférieure limite du matériau pour que la méthode du circuit équivalent soit applicable.

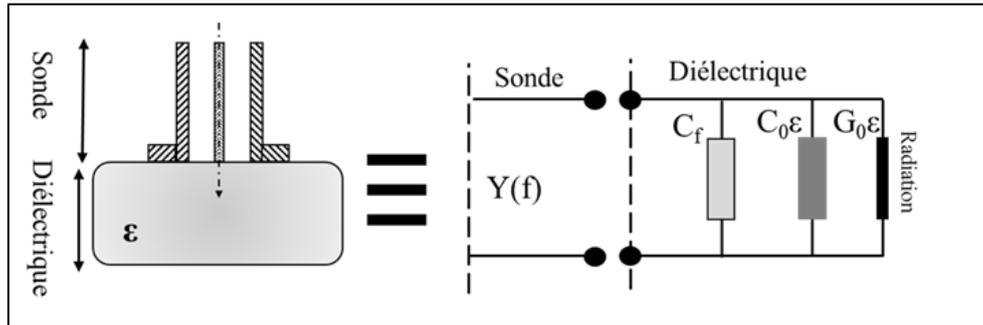


Figure II-4. Schéma d'une sonde coaxiale en contact avec un matériau diélectrique et son circuit électrique équivalent selon (Stuchly and Stuchly, 1980).

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative du diélectrique s'expriment par (Roussy and Pearce, 1995) :

$$\varepsilon_r' = \frac{-2 |\Gamma| \sin\phi}{(1+2|\Gamma|\cos\phi+|\Gamma|^2)\omega C_0\eta_0} - \frac{C_f}{C_0} \quad \text{Eq. II-10}$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{1-|\Gamma|^2}{(1+2|\Gamma|\cos\phi+|\Gamma|^2)\omega C_0\eta_0} \quad \text{Eq. II-11}$$

$$\Gamma = \Gamma' - j\Gamma'' = |\Gamma|(\cos\phi - j \sin\phi) \quad \text{Eq. II-12}$$

ε_r est la permittivité relative complexe du matériau diélectrique (ε_r' , ε_r''), G_0 la conductance due aux pertes par rayonnements, C_f la capacité de fuite de la ligne coaxiale en relation avec les modes évanescentes, C_0 la capacité de fuites quand la sonde est ouverte sur l'air, $|\Gamma|$ et ϕ sont le module et la phase du coefficient de réflexion Γ , ω la pulsation et η_0 l'impédance d'onde. C_0 et C_f sont déterminés en immergeant la sonde dans un liquide de calibration et en l'exposant à l'air. Le rapport C_f/C_0 est en général négligeable devant la valeur de ε' et il est souvent ignoré dans les calculs.

Dans notre cas, un analyseur de réseau vectoriel est utilisé. Il émet une onde électromagnétique avec des caractéristiques connues vers l'échantillon, et enregistre l'onde réfléchie par ce dernier. La fréquence de l'onde électromagnétique émise par l'analyseur de réseau s'étend sur une gamme de 500 MHz à 20 GHz. L'amplitude et la phase de l'onde émise et réfléchie seront utilisées pour calculer le coefficient de réflexion complexe Γ . Les propriétés diélectriques de l'échantillon de mesure seront ensuite calculées à partir des équations Eq.II-10 et Eq.II-10, en posant :

$$\varepsilon_r' = \frac{1}{f A_e} \left(\frac{-2\Gamma''}{(1+\Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right) \quad \text{Eq. II-13}$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{1}{f A_e} \left(\frac{1 - \Gamma'^2 - \Gamma''^2}{(1+\Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right) \quad \text{Eq. II-14}$$

A_e est un coefficient déterminé après un étalonnage préalable avec des matériaux de propriétés diélectriques connues.

II.2.1.b Avantages et inconvénients de la méthode

La méthode de la sonde coaxiale offre la possibilité de réaliser des mesures dans une large gamme de fréquence grâce au mode d'excitation TEM du câble coaxial. Elle permet des mesures avec une haute précision pour les matériaux (solides ou liquides) à fortes pertes diélectriques. Cependant la surface en contact avec la sonde doit être tout à fait plane sans rugosités, et l'épaisseur de l'échantillon de mesure doit être suffisante et homogène. Un protocole d'étalonnage répétitif est nécessaire afin de minimiser les erreurs de mesure dues aux circuits externes en amont de la sonde, tel que le câble coaxial par exemple.

II.2.1.c Dispositif expérimental

Pour la mesure de la permittivité diélectrique par la méthode de la sonde coaxiale, nous utilisons un analyseur de réseau vectoriel (Agilent Technologie N5230A PNA-L) et un kit de sonde diélectrique 85070E de Agilent. Le kit comporte des sondes coaxiales de différentes formes avec un court-circuit pour chacune ainsi que le logiciel de calcul de permittivité (figure II-5). La sonde est reliée à l'analyseur de réseau par l'intermédiaire d'un câble coaxial. Il est important que le dispositif de mesure soit fixé sur un support bien stable afin de diminuer les erreurs expérimentales.

Dans le cas où l'échantillon de mesure est un solide, le contact de la sonde (non pénétrante) avec l'échantillon est primordial. Les surfaces sont convenablement plates et pour obtenir un meilleur parallélisme entre la sonde et l'échantillon, ce dernier est posé sur une bille métallique. De même, la pression appliquée sur l'échantillon de mesure contre la sonde doit être la même pour toutes les mesures à réaliser. Dans notre cas une force de 1,6 kg_f a été appliquée et contrôlée à l'aide d'une balance.

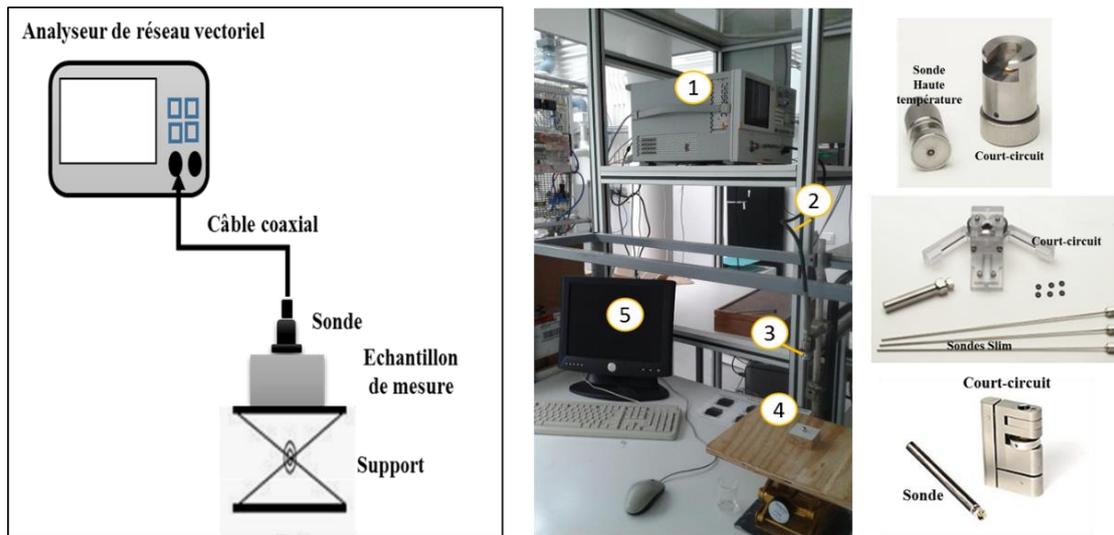


Figure II-5. Schéma et image du dispositif expérimental de la sonde coaxiale. (1. Analyseur de réseau vectoriel, 2. Câble coaxial, 3. Sonde coaxiale, 4. Support, 5. Ordinateur contenant le logiciel de mesure).

II.2.1.d Protocole de mesure

Avant toute mesure, un calibrage (étalonnage répétitif) de l'appareil est nécessaire afin d'éliminer les erreurs systématiques pouvant être présentes lors de la mesure, telles que les erreurs de directivité et d'adaptation des connectiques et du câble coaxial. La méthode de calibration utilisée dans notre cas est un étalonnage utilisant 3 étalons de propriétés diélectriques bien connues. La différence entre les valeurs prédites et les valeurs réelles est ensuite utilisée pour éliminer les erreurs répétables de la mesure. Dans notre cas, nous utilisons la méthode de calibration : air/court-circuit/eau à température donnée. Elle consiste en un étalonnage avec :

- de l'air en laissant la sonde de mesure à l'air libre. On considère dans ce cas $\Gamma = 0$.
- un métal en utilisant le court-circuit fourni avec la sonde de mesure. Dans ce cas on considère qu'on a une réflexion totale (conducteur parfait), $\Gamma = 1$.

- un matériau dont les propriétés diélectriques sont connues à une température bien définie T . Dans notre cas nous utilisons de l'eau distillée.

Une fois la calibration réalisée, nous pouvons procéder à la mesure de l'échantillon en le mettant en contact avec la sonde coaxiale. Cette méthode exige une épaisseur minimale de l'échantillon et une étude préliminaire a montré que les valeurs de permittivité deviennent indépendantes de l'épaisseur de l'échantillon au-delà de 5 mm. Plusieurs mesures du même échantillon sont réalisées afin d'en vérifier la répétabilité. Il est primordial de mesurer la température de l'échantillon au moment de la mesure

II.2.2 Méthode des petites perturbations en cavité résonnante

Les méthodes des perturbations en cavité résonnante sont les plus répandues dans les pratiques de mesure des propriétés diélectriques et magnétiques des matériaux. Elles sont reconnues pour être sensibles et précises, notamment pour les matériaux à faibles pertes. Les cavités les plus courantes sont les cavités métalliques creuses parallélépipédiques ou cylindriques.

II.2.2.a Paramètres de la cavité

La cavité résonnante peut être simplement réalisée à partir d'une section d'un guide d'ondes court-circuitée aux deux extrémités. Pour que la cavité soit excitée, un iris est situé au niveau du premier court-circuit séparant le guide d'ondes et la cavité (figure II-6). Un ou plusieurs adaptateurs d'impédance sont habituellement utilisés pour minimiser les réflexions. Les plus utilisés sont les adaptateurs à 3 tiges plongeantes. La longueur de la cavité (l) doit être un multiple entier de $\lambda_g/2$.

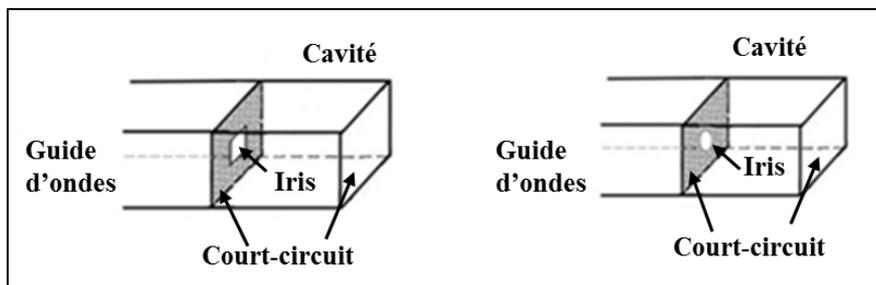


Figure II-6. Cavité résonnante parallélépipédique avec iris rectangulaire ou circulaire.

Les principaux paramètres de la cavité résonnante sont : la fréquence de résonance f_r et le facteur de qualité Q de la cavité. La fréquence de résonance peut être calculée analytiquement en posant les conditions aux limites de la cavité (type conducteur électrique parfait) à l'équation de propagation de l'onde (Eq.I-3).

$$f_{r(mnl)} = \frac{1}{2\sqrt{\mu\varepsilon}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{k}{l}\right)^2} \quad \text{Eq. II-15}$$

ε et μ sont respectivement la permittivité et perméabilité complexes du milieu remplissant la cavité (l'air dans notre cas) et a , b et l sont les dimensions de la cavité dans un système de coordonnées cartésiennes.

Dans une cavité résonnante, il peut exister différentes pertes : ohmiques sur les parois de la cavité, ou dues à la présence d'un matériau diélectrique dans la cavité, ou également les pertes du circuit liaison. Le facteur de qualité Q est un paramètre qui évalue la qualité de la cavité et a pour définition :

$$Q = \frac{\text{energie emmagasinée}}{\text{energie dissipée}} \quad \text{Eq. II-16}$$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_e} \quad \text{Eq. II-17}$$

Q_o , Q_m et Q_e sont respectivement les facteurs de qualité correspondant aux pertes ohmiques, des matériaux diélectriques et des circuits externes.

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f} = \frac{f_r}{|f_2 - f_1|} \quad \text{Eq. II-18}$$

La détermination du facteur Q d'un système résonnant est basée sur le rapport de sa fréquence à la largeur de la bande passante de la résonance du système à -3 dB (Δf) délimité par les fréquences f_1 et f_2 . Cette dernière représente la région où la puissance de résonance est diminuée de moitié. Q permet donc de quantifier la qualité de la cavité.

II.2.2.b Principe de mesure

L'insertion d'un échantillon de matériau diélectrique au niveau du maximum du champ électrique provoque un décalage de la fréquence de résonance f_r et une diminution du facteur de qualité de la cavité Q . Le principe fondamental de cette méthode est basé sur la quantification de ces différences observées (Δf_r et ΔQ) pour la détermination des propriétés diélectriques (ou magnétiques) du matériau introduit.

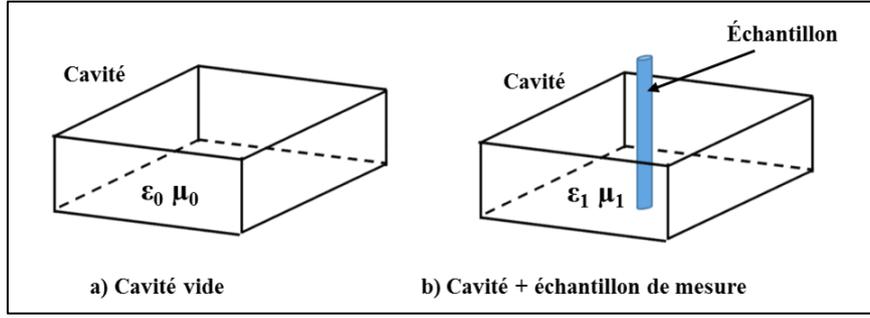


Figure II-7. Schéma d'une cavité résonante vide et chargée.

Les équations de Maxwell (Eq.I-1 et Eq.I-2) répondant aux deux cas s'écrivent comme suit:

Cavité vide :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_0 = -j \omega_0 \mu_0 \vec{H}_0 \quad \text{Eq. II-19}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_0 = j \omega_0 \varepsilon_0 \vec{E}_0 \quad \text{Eq. II-20}$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon \quad \text{Eq. II-23}$$

$$\mu_1 = \mu_0 + \Delta\mu \quad \text{Eq. II-24}$$

Cavité perturbée :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_1 = -j \omega_1 \mu_1 \vec{H}_1 \quad \text{Eq. II-21}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_1 = j \omega_1 \varepsilon_1 \vec{E}_1 \quad \text{Eq. II-22}$$

$\vec{E}_0, \vec{H}_0, \varepsilon_0, \mu_0, \omega_0$ et $\vec{E}_1, \vec{H}_1, \varepsilon_1, \mu_1, \omega_1$ sont respectivement les caractéristiques de la cavité vide et de la cavité perturbée.

En développant les équations précédentes on obtient l'équation de perturbation :

$$\frac{\omega_1 - \omega_0}{\omega_1} = \frac{-\int_{V_e} [(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \vec{E}_1^* \vec{E}_0 + (\mu_1 - \mu_0) \vec{H}_1^* \vec{H}_0] dV}{\int_{V_c} [\varepsilon_0 \vec{E}_1^* \vec{E}_0 - \mu_0 \vec{H}_1^* \vec{H}_0] dV} \quad \text{Eq. II-25}$$

V_e et V_c sont respectivement le volume de l'échantillon et le volume de la cavité.

Dans l'équation Eq.II-25, le numérateur décrit l'énergie électromagnétique stockée au sein de l'échantillon et le dénominateur celle confinée dans la cavité. Nous retenons également l'hypothèse que le volume de l'échantillon de mesure est très inférieur à celui de la cavité et $\varepsilon_0 = \varepsilon_1$ (c'est-à-dire $\vec{E}_1 = \vec{E}_0$ et $\vec{H}_1 = \vec{H}_0$) dans l'ensemble de la cavité sauf dans le volume V_e .

$$\frac{\omega_1 - \omega_0}{\omega_1} = \frac{-\int_{V_e} (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \vec{E}_1^* \vec{E}_0 dV - \int_{V_e} (\mu_1 - \mu_0) \vec{H}_1^* \vec{H}_0 dV}{\varepsilon_0 \int_{V_c} |\vec{E}_1|^2 dV - \mu_0 \int_{V_c} |\vec{H}_1|^2 dV} \quad \text{Eq. II-26}$$

De plus l'énergie de l'onde électromagnétique est répartie uniformément entre le champ électrique et le champ magnétique. Par conséquent l'énergie totale est égale à deux fois l'énergie portée par le champ électrique (ou magnétique). Si l'échantillon de mesure est un diélectrique pur ($\mu_0 = \mu_1$), alors l'équation Eq.II-26 peut se réduire à :

$$\frac{\omega_1 - \omega_0}{\omega_1} = \frac{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \int_{V_e} \vec{E}_1^* \vec{E}_0 dV}{2\varepsilon_0 \int_{V_c} |\vec{E}_1|^2 dV} \quad \text{Eq. II-27}$$

Lorsque les cavités présentent des pertes au niveau des parois et de l'échantillon de mesure, la pulsation ω est généralement considérée comme une grandeur complexe (ω_r et ω_i) et s'écrit:

$$\omega = \omega_r - j\omega_i \quad \text{Eq. II-28}$$

Et le facteur de qualité est défini comme :

$$Q = \frac{\omega_r}{2\omega_i} \quad \text{Eq. II-29}$$

En considérant que ω_1 et ω_0 sont des grandeurs complexes, et si l'échantillon de mesure est un matériau avec de faibles pertes diélectriques, alors on pose : $\omega_{r0} \approx \omega_{r1}$ et $\omega_i \ll \omega_r$, et avec $1/Q \ll 1$. On obtient la variation complexe sous la forme :

$$\frac{\omega_1 - \omega_0}{\omega_1} = \frac{f_{r1} - f_{r0}}{f_{r1}} + j \left(\frac{1}{2Q_1} - \frac{1}{2Q_0} \right) \quad \text{Eq. II-30}$$

En regroupant les deux équations Eq.II-27 et Eq.II-30, on obtient :

$$\frac{f_{r1} - f_{r0}}{f_{r1}} + j \left(\frac{1}{2Q_1} - \frac{1}{2Q_0} \right) = \frac{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{2\varepsilon_0} R = -\frac{1}{2} (\varepsilon_r - 1) R \quad \text{Eq. II-31}$$

Où R est le coefficient de remplissage: $R = \frac{\int_{V_e} \vec{E}_1^* \vec{E}_0 dV}{\int_{V_c} |\vec{E}_1|^2 dV}$ Eq. II-32

L'équation Eq.II-31 est celle permettant la détermination de la permittivité relative complexe ε_r de l'échantillon de mesure en fonction de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. Elle peut se diviser en deux parties réelle et imaginaire.

$$\frac{f_{r1} - f_{r0}}{f_{r1}} = -\frac{1}{2} (\varepsilon_r' - 1) R \quad \text{Eq. II-33}$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right) = \frac{1}{2} \varepsilon_r'' R \quad \text{Eq. II-34}$$

Il est possible d'évaluer le paramètre R expérimentalement en pratiquant un étalonnage de la cavité avec un matériau dont les caractéristiques diélectriques et magnétiques sont connues.

Dans le cas d'une cavité de section rectangulaire (a*b*c) résonant au mode TE_{10p} où l'échantillon de mesure est placé verticalement au niveau d'un maximum du champ électrique, alors le champ électrique ne possèdera qu'une composante. Si le petit côté de la section de la cavité 'b' est situé dans l'axe y, le grand côté 'a' est situé dans l'axe x, et z est la direction de la propagation du champ, alors le champ électrique peut s'écrire de la manière simplifiée suivante :

$$\vec{E}_y = -j\vec{E}_{0y} \sin\left(\frac{p\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{p\pi}{c}z\right) \quad \text{Eq. II-35}$$

En émettant l'hypothèse que le champ électrique à l'intérieur de l'échantillon de mesure est constant $\vec{E}_1 = \vec{E}_0$, alors l'équation Eq.II-32 s'écrit :

$$R = \frac{\int_{V_e} \vec{E}_1^* \vec{E}_0 dV}{\int_{V_c} |\vec{E}_1|^2 dV} = \frac{E_{0y}^2 \int_{V_e} \left(\sin\left(\frac{p\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{p\pi}{c}z\right)\right)^2 dV}{E_{0y}^2 \int_{V_c} \left(\sin\left(\frac{p\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{p\pi}{c}z\right)\right)^2 dV} = \frac{E_{0y}^2 V_e}{E_{0y}^2 \frac{abc}{4}} \quad \text{Eq. II-36}$$

$$R = 4V_e/V_c \quad \text{Eq. II-37}$$

Les expressions de la partie réelle ϵ_r' et la partie imaginaire ϵ_r'' de la permittivité relative complexe ϵ_r de l'échantillon de mesure peuvent s'exprimer selon les relations suivantes :

$$\epsilon_r' - 1 = \frac{\Delta f}{2f_1} \frac{V_c}{V_e} \quad \text{Eq. II-38}$$

$$\epsilon_r'' = \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}\right) \frac{V_c}{4V_e} \quad \text{Eq. II-39}$$

avec Δf le décalage dans la fréquence de résonance, f_1 la fréquence de résonance en présence de l'échantillon de mesure, Q_0 et Q_1 sont respectivement les facteurs de qualité de cavité vide et chargée, V_c et V_e sont respectivement le volume de la cavité et celui de l'échantillon de mesure. Dans le cas d'un matériau magnétique, les mêmes formules sont obtenues en remplaçant E par H et ϵ par μ .

II.2.2.c Avantages et inconvénients de la méthode

La méthode de mesure en cavité résonnante est connue pour être la méthode la plus précise pour la détermination des propriétés diélectriques et magnétiques des matériaux. Elle est notamment idéale pour les matériaux à faible pertes et offre la possibilité d'effectuer des mesures à haute température. Cela nécessite seulement un échantillon de faible volume du matériau, qu'il soit sous forme liquide ou solide (voire poreux ou granulaire). Les inconvénients majeurs de cette méthode sont le fait qu'elle est mal adaptée dans les cas où les pertes sont importantes et le fait que la mesure se fait à une fréquence unique (la fréquence de résonance).

II.2.2.d Dispositif expérimental et protocole

Nous disposons d'une cavité parallélépipédique (figure II-8) réalisée à partir d'une section de guide d'ondes WR-340 court-circuitée par un iris à une extrémité, et par un court-circuit réglable à l'autre extrémité. Sa longueur représente 5 fois la demi-longueur de l'onde dans le guide. La cavité a été développée pour résonner à $2,45 \text{ GHz} \pm 0,02 \text{ GHz}$ en mode TE_{105} . Le système est relié à un analyseur de réseau (Agilent Technologie N5230A PNA-L). Le guide d'ondes est muni d'un adaptateur d'impédance à 3 tiges plongeantes. L'échantillon de mesure, de faible volume, est placé au niveau du maximum du champ électrique se situant exactement au niveau du centre de la cavité résonnante. Un dispositif de fixation assure le maintien et la bonne mise en place verticale de l'échantillon dans la cavité (figure II-8).

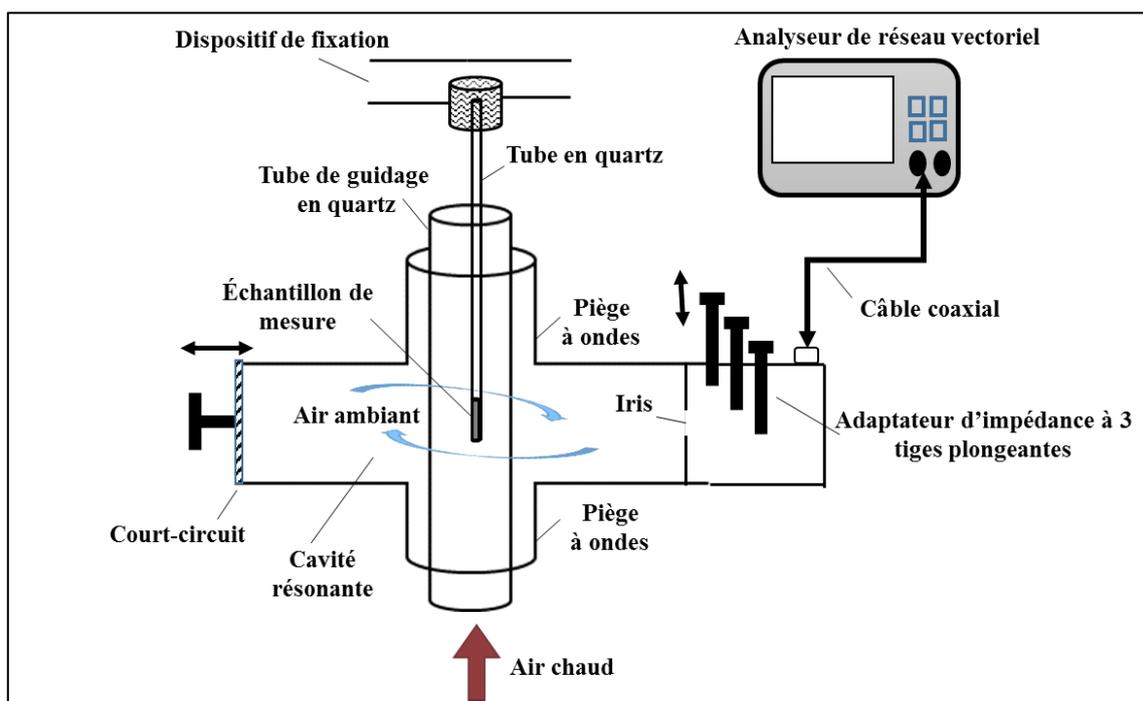


Figure II-8. Schéma du dispositif expérimental.

Un flux d'air chaud guidé, assure le chauffage de l'échantillon. Ce flux est contraint à circuler dans un tube en quartz de 4 cm de diamètre, contenant l'échantillon de mesure, pour éviter de chauffer toute la cavité. Cette dernière est constamment thermostatée, avec de l'air ambiant circulant en continu dans la cavité. Une sonde de température (fibre optique) est utilisée pour mesurer la température de l'échantillon. Avant chaque mesure un étalonnage est réalisé avec le tube en quartz vide, qui va contenir l'échantillon de mesure, puis avec un matériau de permittivité complexe (ϵ' et ϵ'') bien connue afin de compenser toutes les erreurs introduites par les imperfections de la cavité. La mesure est ensuite effectuée avec l'échantillon dont la température est enregistrée au cours du chauffage. Un programme LabVIEW de supervision enregistre et affiche les différents paramètres de la cavité et de la température et calcule les valeurs de la permittivité.

II.3 Résultats expérimentaux obtenus

II.3.1 Mesures en fréquence à température fixe par la méthode de la sonde coaxiale

II.3.1.a Le carbure de silicium (SiC)

La permittivité relative (parties réelle et imaginaire) du SiC a été mesurée par la méthode de la sonde coaxiale pour des fréquences comprises entre 500 MHz et 20 GHz et à des températures entre 16 °C et 18 °C. Des parallélépipèdes de SiC de section carrée de 50 mm de côté avec différentes épaisseurs ainsi que ceux de 25 mm x 25 mm de section et de 5 mm d'épaisseur ont été utilisés (figure II-9).

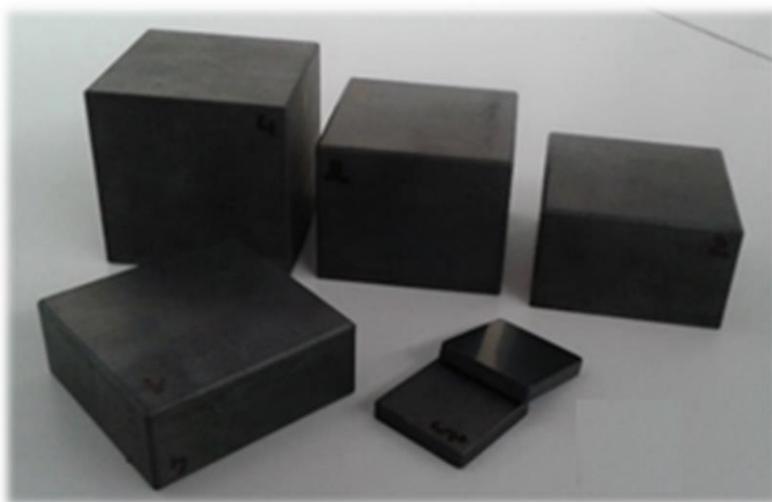


Figure II-9. Échantillons en SiC BOOSTEC® utilisés pour la mesure de la permittivité.

Les résultats pour une même face d'un échantillon sont répétables (figure II-10) avec une erreur moyenne d'environ 5 %. La figure II-10 est un exemple représentatif de l'ensemble des résultats de mesure obtenus pour le SiC. Dans le domaine des basses fréquences (< 2 GHz), l'élévation des valeurs de ϵ_r' et ϵ_r'' traduit la présence d'une conduction dans le SiC. Il présente également une relaxation diélectrique autour d'une fréquence de 5 GHz, un comportement typique des céramiques.

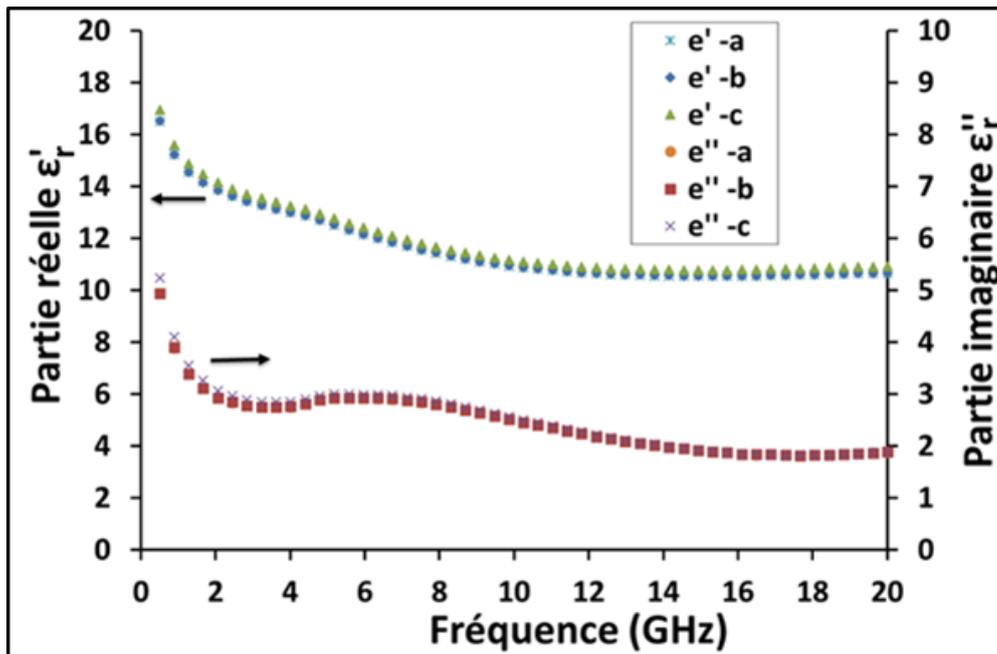


Figure II-10. Permittivité diélectrique relative, partie réelle ϵ_r' et partie imaginaire ϵ_r'' , mesurée à partir d'une face d'un cube de SiC de 50 mm de côté, à 16,2 °C (3 mesures différentes).

Cependant, nous avons constaté que les faces d'un même bloc de SiC peuvent avoir un comportement diélectrique complètement différent. En effet, certaines faces n'ont pas présenté de phénomène de conduction, mais plutôt un comportement semblable à une polarisation de rotation comme le montrent les résultats de la courbe de la face 1 dans les figures II-11 et II-12. Ces dernières représentent respectivement la permittivité en fréquence et le diagramme Cole-Cole, des 6 faces du cube de SiC de 50 mm de côté, à température ambiante. Le diagramme Cole-Cole consiste en une représentation de ϵ_r'' en fonction de ϵ_r' . Les résultats indiqués pour chaque face, représentent une moyenne de quatre mesures au minimum.

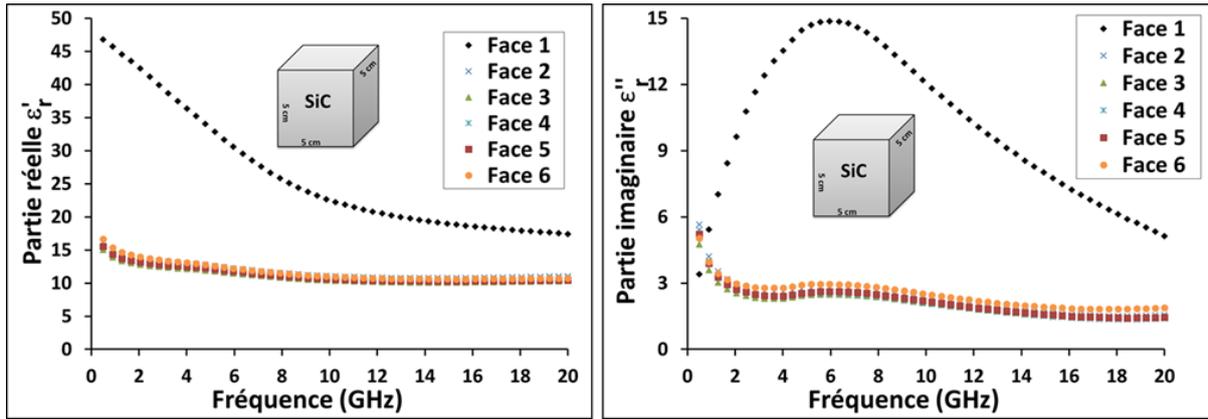


Figure II-11. Permittivité relative en fréquence (à gauche partie réelle ϵ_r' , à droite partie imaginaire ϵ_r'') mesurée sur les 6 faces du cube de SiC de 50 mm* 50 mm* 50 mm à 18 °C.

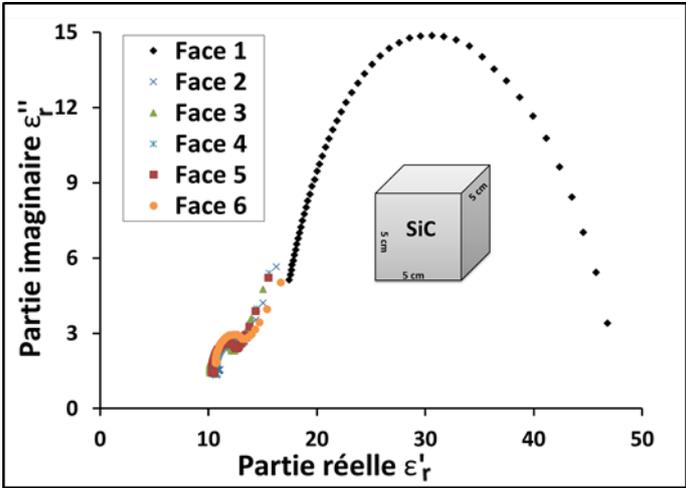


Figure II-12. Diagramme Cole-Cole des 6 faces du cube SiC de 50 mm de côté à 18 °C.

Dans ce cas, la face 1 présente des valeurs de ϵ_r' et ϵ_r'' très élevées par rapport aux autres. Les autres parallélépipèdes de SiC ont également tous présentés au moins une face avec ce comportement purement diélectrique. Nous nous sommes alors posé des questions sur l'origine de ces divergences et il existe une forte possibilité que cela soit dû à un état de surface différent selon les faces. En premier lieu, et compte tenu que le contact physique entre la sonde et l'échantillon est très important, notre partenaire MERSEN BOOSTEC a procédé à une caractérisation des surfaces des échantillons de SiC. D'une part, la rugosité a été mesurée avec un Interféromètre à lumière blanche (BRUKER GTK) avec un champ de vision de 130 μm x 100 μm . La planéité des surfaces des échantillons a été, d'autre part, obtenue en utilisant une machine à mesurer par coordonnées tridimensionnelles (CMM). Pour chaque surface, plus de 40 coordonnées ont été tracées.

Le tableau II-2 regroupe les résultats obtenus pour les parallélépipèdes de 50 mm et 40 mm d'épaisseur. Les données obtenues montrent que toutes les surfaces des échantillons de SiC sont de haute qualité, y compris les faces présentant un comportement différent. Ainsi l'hypothèse d'un mauvais contact entre l'échantillon et la sonde coaxiale est écartée.

Dimensions du bloc de SiC (mm)	Numéro de surface	Rugosité (μm)	planéité (μm)
50*50*50	1	0,2	38
	2	0,8	18
	3	0,3	37
	4	0,5	15
	5	0,9	17
	6	0,7	20
Dimensions du bloc de SiC (mm)	Numéro de surface	Rugosité (μm)	planéité (μm)
50*50*40	1	0,3	79
	2	0,5	63
	3	0,6	151
	4	0,5	60
	5	0,4	59
	6	0,5	50

Tableau II-2. Caractéristiques de surface de deux échantillons de SiC.

Nous avons fait l'hypothèse que les conditions opératoires du procédé de fabrication du SiC, et particulièrement l'étape de frittage est à l'origine des faces au comportement purement diélectrique. Nous avons alors tenté de répondre à ces questions en commandant 3 nouveaux cubes de SiC BOOSTEC®, de 50 mm de côté chacun, supposés être parfaitement identiques. Ils sont fabriqués en même temps et cuits dans le même four. La face des cubes sur laquelle ils sont supportés dans le four a été spécifiée et marquée avec une croix (X). La permittivité relative de ces 3 cubes a été ensuite mesurée également par la méthode de la sonde coaxiale (figure II-13). Le comportement diélectrique des faces d'un même cube peut être différent, de même si nous comparons un cube à un autre. Toutefois, les faces marquées par une croix (face 3) ont montré le comportement diélectrique typique d'une céramique, c'est-à-dire une faible relaxation diélectrique accompagnée d'une conduction. Pour les échantillons de SiC, même si le procédé de fabrication appliqué est identique, des comportements diélectriques différents peuvent apparaître à sa surface.

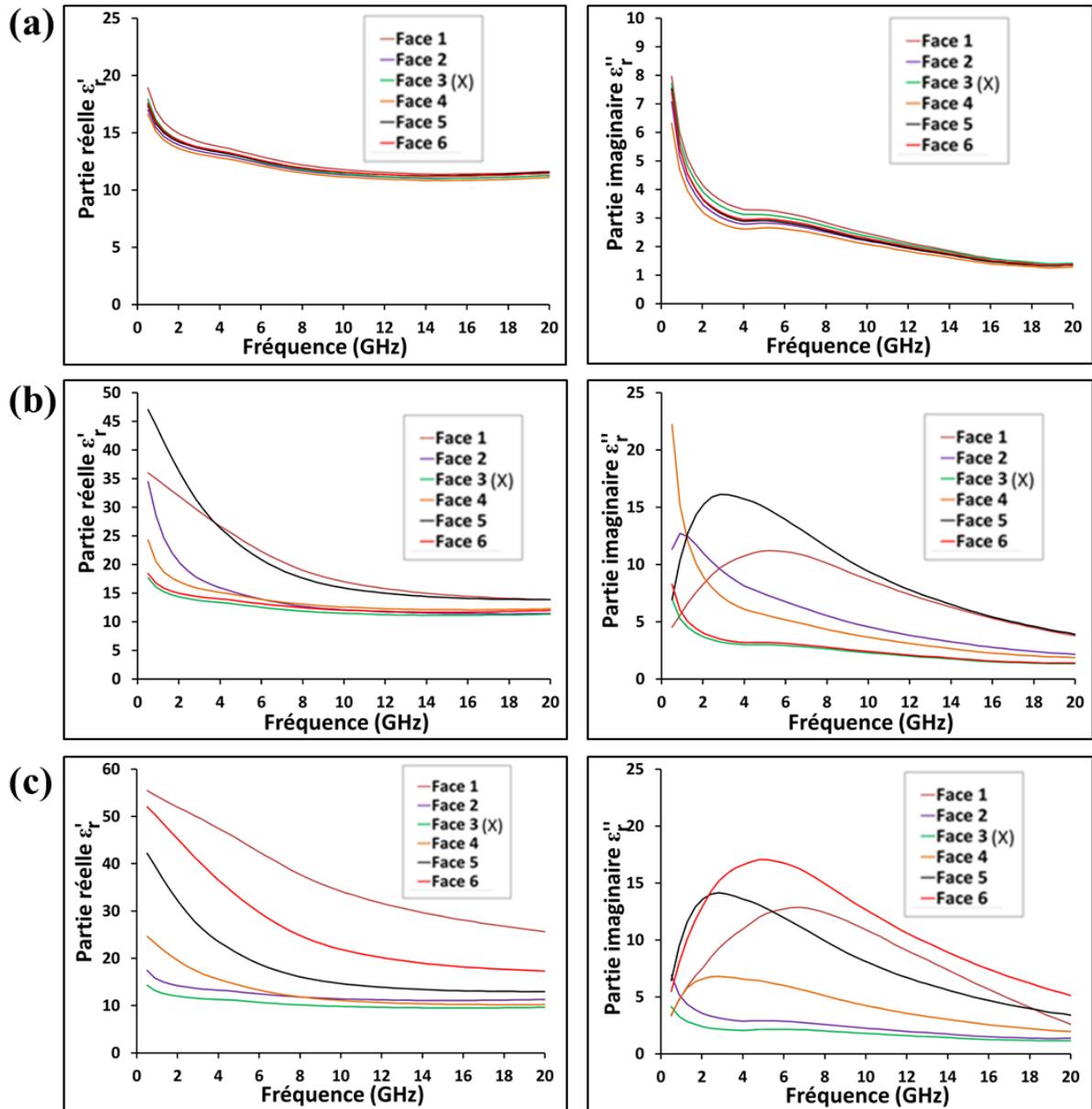


Figure II-13. Permittivité relative en fréquence (à gauche partie réelle ϵ_r' , à droite partie imaginaire ϵ_r'') mesurée sur chaque face des 3 cubes de SiC fabriqués en même temps, de 50 mm de côté à 18 °C.

Nous avons décidé de réaliser une rectification sur un cube de SiC de 50 mm de côté, en enlevant 2 mm d'épaisseur de chaque face. Nous obtenons alors un cube rectifié de 46 mm de côté. La permittivité en fréquence du cube rectifié a été ensuite remesurée avec la sonde coaxiale, de la même manière que précédemment, puis comparée à celle avant rectification. Les résultats sont représentés dans la figure II-14.

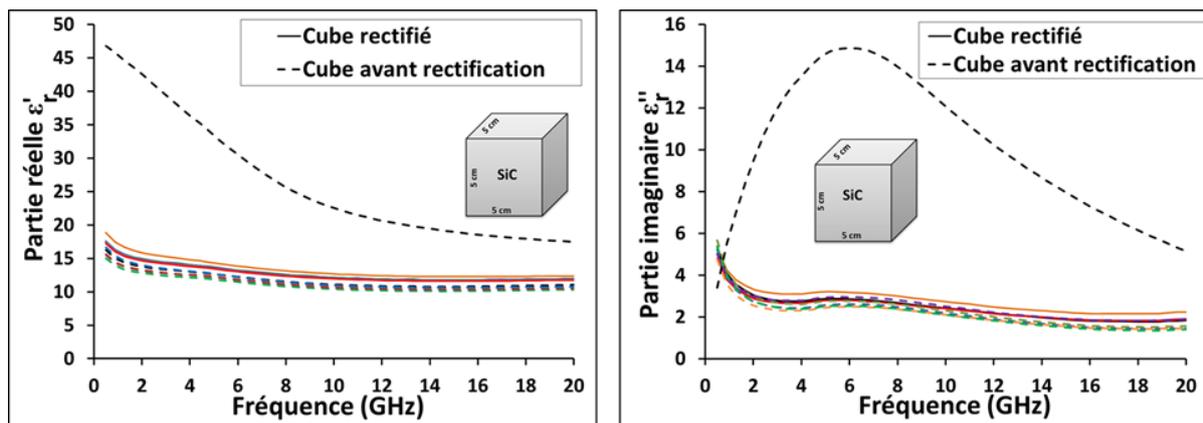


Figure II-14. Permittivité relative (à gauche partie réelle ϵ_r' , à droite partie imaginaire ϵ_r'') des 6 faces du cube de SiC de 50 mm* 50 mm* 50 mm, avant et après sa rectification, à 18 °C.

Nous avons constaté que la rectification a permis d'uniformiser le comportement diélectrique du SiC face à un champ électromagnétique. Désormais nous obtenons un comportement quasi-identique pour toutes les faces, sans exception, où le SiC présente une relaxation diélectrique faible et de la conduction aux basses fréquences. Pour la fréquence qui nous intéresse de 2,45 GHz, les deux phénomènes de relaxation et conduction sont présents, et la permittivité complexe du SiC à 16 °C est donnée par :

$$\epsilon_r' = 14,6 \pm 0,6$$

$$\epsilon_r'' = 2,9 \pm 0,3$$

En résumé, les interprétations des mesures en fréquence permettent d'acquérir de nombreuses informations sur le comportement du matériau au niveau microscopique face à un champ électromagnétique. Nous avons démontré que la rectification apporte de l'uniformité à l'échantillon du SiC. Pour le réacteur à venir, nous envisageons de rectifier toutes les surfaces du réacteur, pour être sûr d'avoir un comportement diélectrique le plus uniforme possible sur l'ensemble du réacteur en carbure de silicium. En parallèle, nous avons procédé à une analyse chimique fine (Analyses MEB - EDX) de la surface des échantillons de SiC, afin de mieux identifier l'origine des comportements diélectriques différents de certains faces. Les résultats de ces analyses ne seront pas divulgués dans cette thèse, étant donné qu'ils en dépassent le cadre et concernent plus directement le savoir-faire en mode de production de la société MERSEN BOOSTEC.

II.3.1.b Le toluène

La permittivité relative du toluène en fréquence, à différentes températures entre 15 °C et 100 °C, a été mesurée par la méthode de la sonde coaxiale (figure II-15). Le chauffage a été effectué par une plaque chauffante, tout en maintenant une agitation manuelle. La permittivité relative du toluène est très faible, notamment le facteur de perte ϵ_r'' , et elle varie très peu à la fois avec la fréquence et la température. C'est un milieu qui interagit peu avec les micro-ondes. A la fréquence 2,45 GHz, la permittivité relative du toluène à 20 °C est de :

$$\epsilon_r' = 2,6 \pm 0,3$$

$$\epsilon_r'' = 0,015 \pm 0,01$$

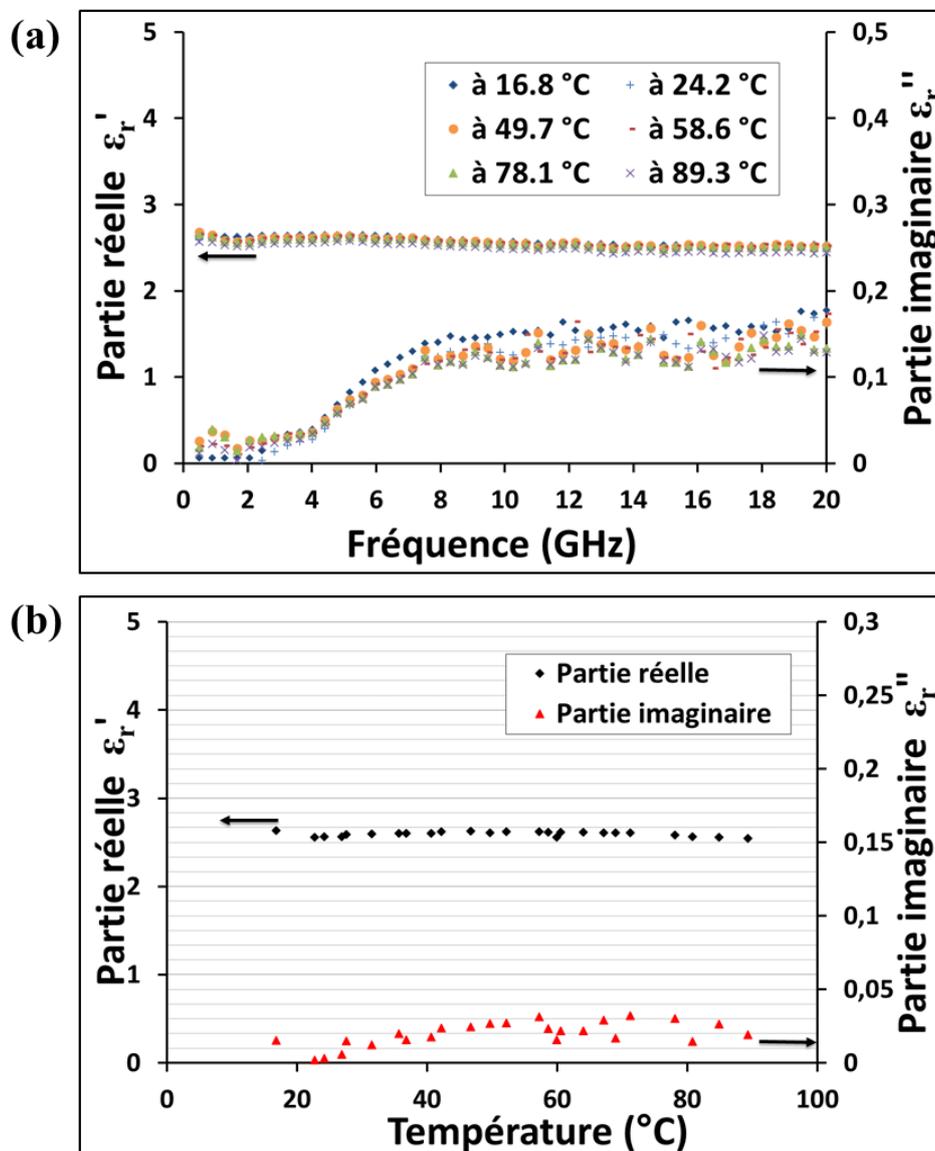


Figure II-15. Permittivité diélectrique relative du toluène à différentes températures en fonction de la fréquence (courbe a) et à une fréquence unique de 2,45 GHz (courbe b).

II.3.2 Mesures en température à fréquence fixée par la méthode des petites perturbations en cavité résonnante

II.3.2.a Le carbure de silicium (SiC)

Les mesures de permittivité ont été réalisées sur les parallélépipèdes de SiC de 1 mm² de section et de 10 mm à 25 mm de longueurs, dans une gamme de température entre 16 °C et 260 °C à une fréquence de 2,45 GHz \pm 0,02 GHz. L'eau distillée a été utilisée comme étalon dans ce cas. Les résultats obtenus, sont représentés sur la figure II-16. La permittivité du SiC, et plus particulièrement le facteur de pertes, augmente fortement avec la température dans la gamme étudiée. C'est un comportement typique des semi-conducteurs, puisque la température favorise la conductivité. Toutefois, même si les courbes ont une allure similaire, les valeurs de permittivité mesurées pour les deux parallélépipèdes sont légèrement différentes. En comparant les deux, les valeurs du facteur de pertes (ϵ_r'') obtenues avec celui de 25 μ L sont plus élevées et deviennent constantes à partir de 180 °C. Pour rappel, la méthode des petites perturbations est plus adaptée pour les matériaux à faibles pertes. Le parallélépipède de SiC de 25 μ L, malgré son faible volume, provoque une atténuation importante empêchant un calcul précis du facteur de qualité Q, notamment à haute température (> 100 °C). Par conséquent, les erreurs de mesures deviennent très importantes, jusqu'à atteindre la limite du dispositif de mesure.

Ainsi, nous avons conclu que l'échantillon de SiC de 25 μ L est mal adapté pour cette méthode de mesure, et les résultats obtenus avec celui-ci sont moins fiables que ceux obtenus avec l'échantillon de 10 μ L, compte tenu de la cavité de mesure utilisée. Seules des volumes de SiC inférieurs ou égaux à 10 μ L permettent des résultats précis et reproductibles dans la gamme de température étudiée. Ces mesures ont été confrontées à d'autres mesures de la permittivité diélectrique du SiC BOOSTEC® réalisés au sein du laboratoire LAPLACE à Toulouse, effectuées en cavité résonnante cylindrique et en résonateur micro-ruban (Rammal et al., 2015 ; Polaert et al., 2017b).

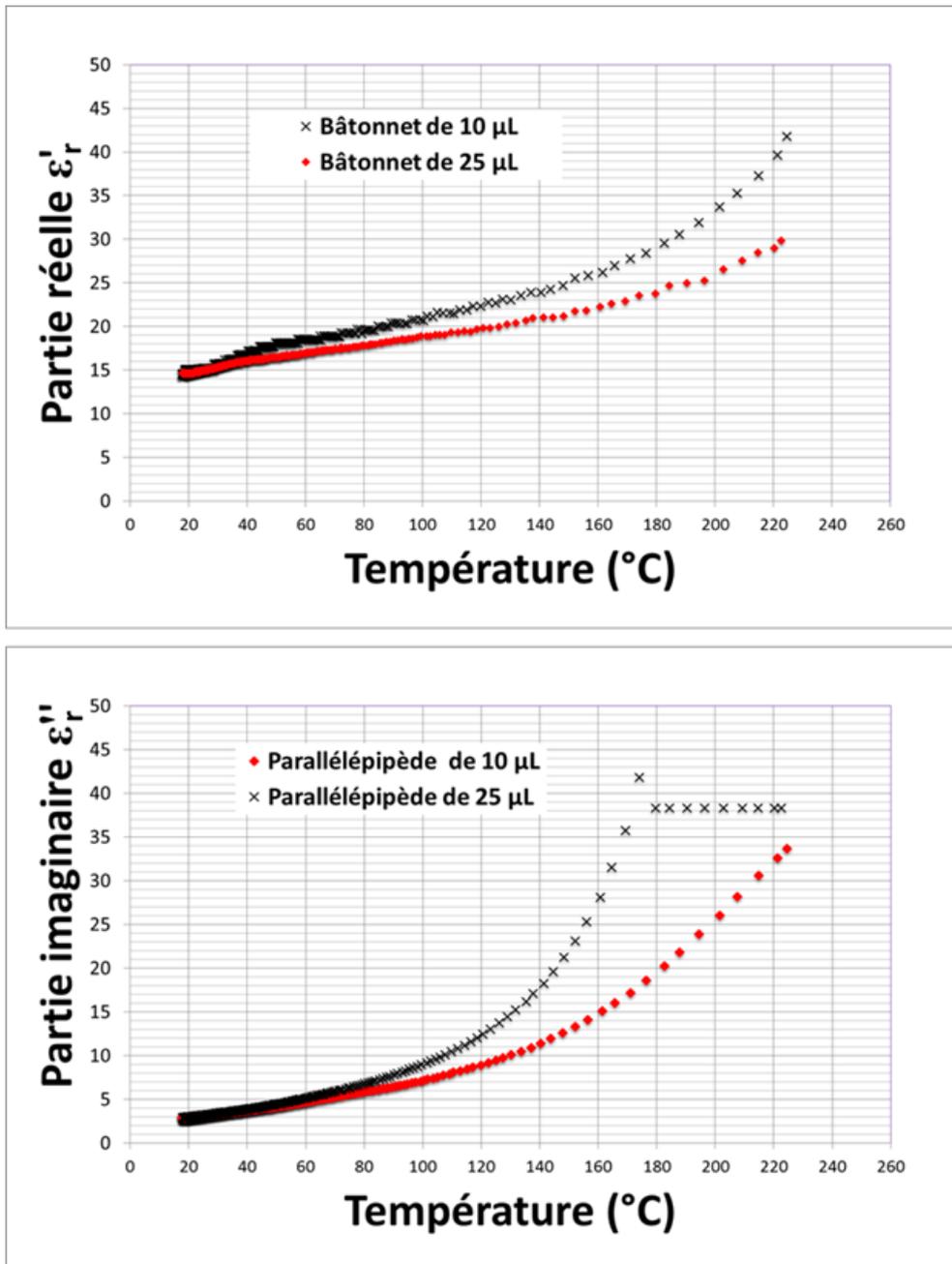


Figure II-16. Permittivité diélectrique relative (partie réelle ϵ_r' et partie imaginaire ϵ_r'') du SiC en fonction de la température à 2,45 GHz, mesuré par la méthode de la cavité résonnante.

L'évolution en température, entre 16 $^{\circ}\text{C}$ et 220 $^{\circ}\text{C}$, de la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité relative du SiC BOOSTEC® à 2,45 GHz, est donnée par :

$$\epsilon_r'(T) = 2,2589 \cdot 10^{-6} T^3(^{\circ}\text{C}) - 2,4444 \cdot 10^{-3} T^2(^{\circ}\text{C}) + 9,2468 \cdot 10^{-1} T(^{\circ}\text{C}) - 1,0328 \cdot 10^2 \quad \text{Eq. II-40}$$

$$\epsilon_r''(T) = 3,6140 \cdot 10^{-6} T^3(^{\circ}\text{C}) - 3,4019 \cdot 10^{-3} T^2(^{\circ}\text{C}) + 1,1097 T(^{\circ}\text{C}) - 1,2107 \cdot 10^2 \quad \text{Eq. II-41}$$

II.3.2.b Le toluène

La permittivité du toluène à 2,45 GHz en fonction de la température a été également mesurée par la méthode des perturbations en cavité résonnante. Le benzoate de méthyl, ayant une permittivité connue et proche de celle du toluène, a été utilisé comme étalon (Aparicio and Alcalde, 2008). Les valeurs de la permittivité obtenues sont présentées dans la figure II-17. Celles-ci montrent une très bonne adéquation avec les valeurs obtenues par la méthode de la sonde coaxiale. Ce qui confirme la précision des deux méthodes utilisées.

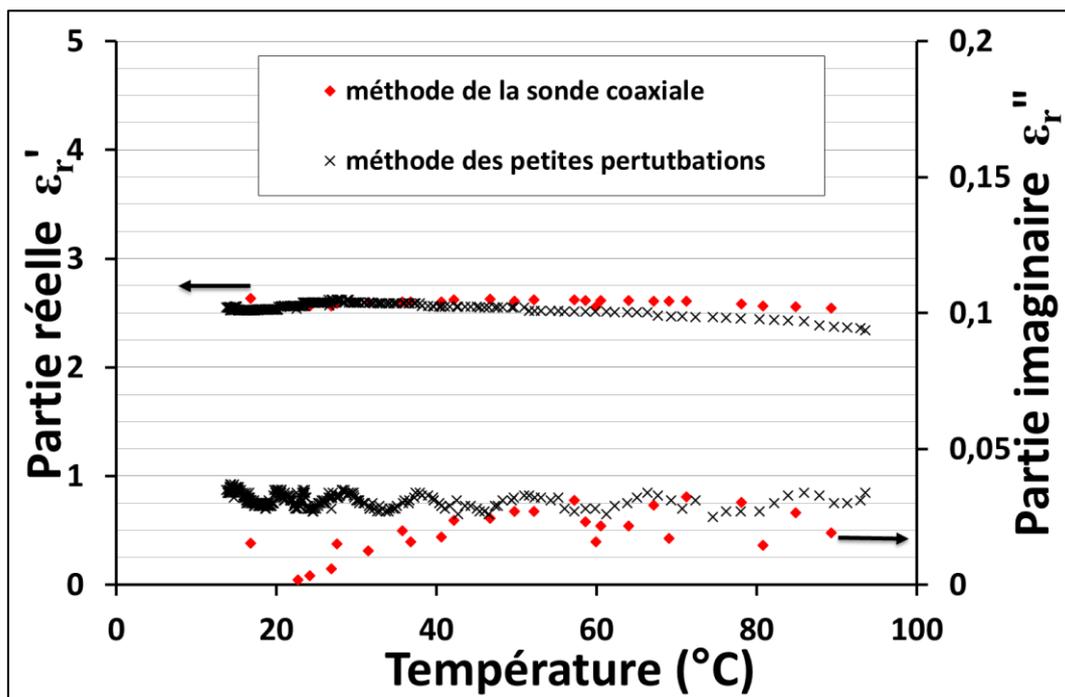


Figure II-17. Permittivité diélectrique relative (partie réelle ϵ_r' et partie imaginaire ϵ_r'') du toluène en fonction de la température à 2,45 GHz.

A la fréquence 2,45 GHz, la permittivité relative complexe du toluène à des températures entre 20 °C et 100 °C est donnée par :

$$\epsilon_r'(T) = -4,3687 \cdot 10^{-8} T^4(^{\circ}C) + 9,7264 \cdot 10^{-6} T^3(^{\circ}C) - 8,1594 \cdot 10^{-4} T^2(^{\circ}C) + 2,7455 \cdot 10^{-2} T(^{\circ}C) + 2,1595 \quad \text{Eq. II-42}$$

$$\epsilon_r''(T) = -1,0916 \cdot 10^{-6} T(^{\circ}C) + 2,9118 \cdot 10^{-2} \quad \text{Eq. II-43}$$

II.4 Mesure des propriétés magnétiques

La globalité des solvants et milieux réactionnels utilisés lors de cette étude sont connus pour ne pas posséder de propriétés magnétiques. Leur perméabilité magnétique relative μ_r est égale à 1. De même pour le carbure de silicium, il est un matériau non magnétique. Cependant, les ajouts de frittage et les impuretés introduites lors de la fabrication du carbure de silicium peuvent interagir avec le champ magnétique. Une mesure des propriétés magnétiques du SiC a donc été indispensable. La méthode des petites perturbations en cavité résonnante, décrite ci-dessus, a été utilisée. Le principe de mesure de la perméabilité magnétique est identique à celui de mesure de la permittivité, mais dans ce cas l'échantillon est positionné au niveau d'un maximum du champ magnétique. La mesure a été réalisée sur les échantillons de SiC parallélépipédiques de 1 mm de côté et de 5 mm à 25 mm de longueur, pour une gamme de température entre 16 °C et 300 °C. Une ferrite (Trans Tech 50) a été utilisée comme étalon pour la mesure. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II-18. La partie réelle μ_r' est quasiment égale à 1 et le facteur de perte μ_r'' est légèrement supérieure à zéro ($\mu_r'' = 0,13 \pm 0,1$). Nous concluons que le carbure de silicium possède effectivement des propriétés magnétiques, mais très faibles. Ce caractère magnétique reste notamment négligeable par rapport au caractère diélectrique du carbure de silicium. A 2,45 GHz:

$$\mu_{r_SiC}(T) = 1 - j * 0,13 \quad \text{Eq. II-44}$$

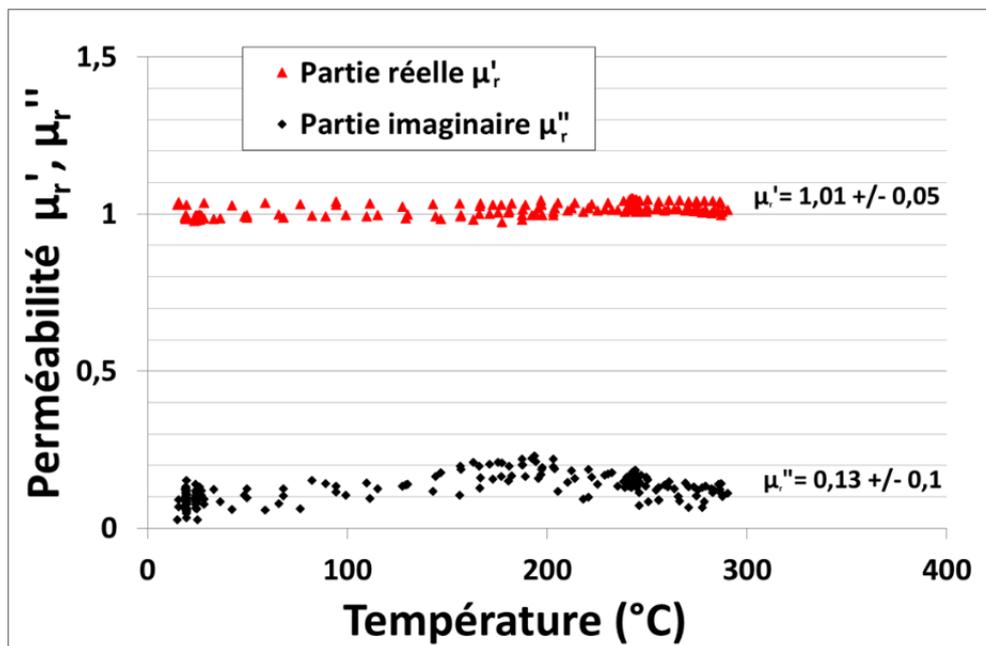


Figure II-18. Perméabilité magnétique relative (partie réelle μ_r' et partie imaginaire μ_r'') du carbure de silicium (SiC) en fonction de la température à 2,45 GHz.

II.5 Conclusion

Les propriétés diélectriques et magnétiques des principaux matériaux utilisés dans cette thèse ont été évaluées dans une large gamme de fréquence et de température. De plus, ce travail a permis de démontrer l'influence de nombreux paramètres, tel que l'état de surface du SiC BOOSTEC®. C'est un verrou technique à prendre en compte lors de la conception du réacteur SiC. Il est impératif que toutes ses surfaces soient rectifiées, dans le but d'avoir un comportement uniforme. Cela a également permis de mettre en évidence les phénomènes de conduction et de polarisation rotationnelle présentes dans le SiC, suivant la fréquence. La permittivité relative du SiC, à la fréquence 2,45 GHz, augmente en fonction de la température (mesurée jusqu'à 220 °C). Par conséquent, la conversion de l'énergie électromagnétique en chaleur par le carbure de silicium sera plus importante à des températures élevées. Ces mesures seront validées ou affinées dans le prochain chapitre, lors de la confrontation de la modélisation aux expériences de chauffage de grandes pièces de SiC.

Les propriétés diélectriques de certains solvants typiques, de nature diélectrique différente, ont été également déterminées. Chacun d'eux possède un comportement qui lui est spécifique face aux radiations électromagnétiques. Ceci est à prendre en compte lors de la modélisation à venir du réacteur en SiC.

Chapitre III : Etude des interactions micro-ondes/SiC/fluide et optimisation énergétique

III.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est la définition du design optimal du futur réacteur micro-ondes qui sera associé à un applicateur qui lui est strictement adapté. Suite à notre étude bibliographique, nous avons pris conscience que différents types d'applicateurs micro-ondes (multi- ou monomode) avec différents modes de propagation (ondes progressives ou ondes stationnaires) peuvent être a priori utilisés. Pour des fins d'analyse et de compréhension, notre choix s'est porté sur un applicateur monomode avec une propagation en ondes stationnaires. Dans ce type d'applicateur, le profil de champ est plus reproductible et plus facile à définir. La connaissance de cette grandeur dans notre système est essentielle. D'autre part, le monomode stationnaire permettra d'obtenir une intensité du champ électrique plus importante que les autres modes de propagation pour une même puissance incidente donnée. Cependant, du point de vue de la conception du réacteur, le mode stationnaire va restreindre la taille du réacteur à une dimension de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde dans le matériau.

La modélisation et la simulation sont particulièrement importantes dans les procédés micro-ondes. Elles permettent de prévoir la distribution du champ électromagnétique et le profil de température dans le système étudié. Mais surtout, cela va nous permettre de mieux identifier et estimer les paramètres influant sur le chauffage par micro-ondes, découpler leur complexité et de les optimiser. L'expérimentation n'offre des données que sur certaines grandeurs, généralement locales et qui sont peu représentatives de l'ensemble du procédé. Cependant, des expérimentations sont nécessaires pour valider le modèle conçu. En effet, des dérives dans le modèle peuvent facilement apparaître, par une dérive possible dans les hypothèses, notamment si la complexité du modèle devient élevée. Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur l'étude et l'optimisation du transfert de l'énergie électromagnétique dans des structures macroscopiques en SiC BOOSTEC®, dans le but de déterminer une géométrie optimisée du réacteur (forme et dimensions). Nous commencerons par la réalisation de modélisations afin d'étudier l'influence de la géométrie et de certains paramètres sur l'efficacité du chauffage micro-ondes, puis des validations expérimentales seront menées sur certains cas précis. C'est une démarche complexe ralliant l'électromagnétisme à la création et au transfert de la chaleur dans la matière. Nous avons modélisé la répartition du champ électromagnétique et la conversion énergétique dans des géométries « simples » en SiC et examiné certains paramètres influant le chauffage micro-ondes afin d'optimiser la répartition énergétique dans le système. La puissance absorbée par la charge à chauffer ainsi que la distribution locale de la température obtenues par modélisation, ont été confrontées à une validation expérimentale.

III.2 Equations générales pour la modélisation du chauffage micro-ondes d'un réacteur continu

La mise en œuvre d'un modèle d'un chauffage électromagnétique passe par plusieurs étapes et notamment la définition des équations et des variables du modèle. Une autre étape importante est la définition des conditions aux limites et l'insertion des caractéristiques des matériaux employés.

III.2.1 Propagation de l'onde électromagnétique

Le carbure de silicium est un matériau très peu magnétique et les milieux réactionnels étudiés sont non-magnétiques, de ce fait, c'est le champ électrique qui sera à l'origine de l'échauffement sous l'effet des micro-ondes. Les équations de Maxwell (Eq.I-5 à Eq.I-8) sont utilisées dans ce cas pour l'obtention de l'équation de la distribution spatio-temporelle du champ électrique dans le guide d'onde et dans les milieux traversés:

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times E) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) E = 0 \quad \text{Eq. III-1}$$

$$k_0 = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \quad \text{Eq. III-2}$$

Où μ_r et ϵ_r sont respectivement la perméabilité magnétique et la permittivité diélectrique relative du matériau traversé, ϵ_0 et μ_0 sont la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du milieu remplissant le guide d'onde (l'air dans notre cas). k_0 le nombre d'ondes en champ libre (m^{-1}), σ la conductivité électrique du matériau (S.m^{-1}) et ω la pulsation ou fréquence angulaire (rad.s^{-1}). Ces équations sont résolues dans l'ensemble du système avec les conditions aux limites appropriées.

La condition de continuité des composantes tangentielles du champ électrique et magnétique est appliquée aux interfaces entre deux milieux (1 et 2) de propriétés diélectriques et magnétiques différentes, sans charges électriques libres ($\vec{J}_s = \vec{0}$):

$$\vec{n} \wedge (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) = \vec{0} \quad \text{Eq. III-3}$$

$$\vec{n} \wedge (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) = \vec{0} \quad \text{Eq. III-4}$$

\vec{n}_2 est le vecteur unitaire normal dirigé vers l'extérieur à partir de milieu 2. J_s est la densité surfacique du courant.

Dans le cas d'une interface entre un diélectrique et un conducteur électrique parfait (qui a une conductivité infinie), on écrit, si \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface du diélectrique :

$$\vec{n} \wedge \vec{E} = \vec{0} \quad \text{Eq. III-5}$$

$$\vec{n} \wedge \vec{H} = \vec{0} \quad \text{Eq. III-6}$$

La puissance micro-ondes incidente est imposée au niveau la section transversale de l'entrée du guide. Cette section est considérée comme non réfléchissante.

III.2.2 Transferts thermiques

Un bilan énergétique est également dressé, uniquement sur la charge à chauffer, en prenant comme source de chaleur la puissance électromagnétique absorbée par la charge. Le bilan thermique local s'exprime sous la forme :

$$P_V = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u. \nabla T + \nabla. (-k \nabla T) + \nabla. (-n. q_{ext}) \quad \text{Eq. III-7}$$

$$P_V = \frac{\sigma}{2} |E|^2 + \pi f (\varepsilon'' |E|^2 + \mu'' |H|^2) \quad \text{Eq. III-8}$$

P_V la puissance dissipée en chaleur par unité de volume (W.m^{-3}) dans un diélectrique (Eq.I-38). ρ , C_p et k sont respectivement la masse volumique (kg.m^{-3}), la capacité calorifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du matériau et T la température (K). q_{ext} est le flux de chaleur depuis la charge à chauffer vers l'extérieur (W.m^{-2}). La valeur de ces paramètres en fonction de la température pour les matériaux utilisés dans cette thèse sont résumés dans l'annexe I.

Pour les conditions aux limites du bilan thermique, il faudra spécifier une température ou un flux de chaleur. La température initiale de l'ensemble du système doit être fixée (T_{ini}). Une condition de continuité de la température est appliquée aux interfaces (1 et 2) des différentes parties qui sont en contact direct avec la charge à chauffer.

$$T_2 = T_1 \quad \text{Eq. III-9}$$

Le flux de chaleur que le système étudié échange avec son environnement, par rayonnement et par convection, est défini par :

$$q_{ext} = \xi_{SiC} \sigma_B (T_{ext}^4 - T^4) + h_W (T_{ext} - T) \quad \text{Eq. III-10}$$

où ξ , σ_B et h_W désignent respectivement l'émissivité, la constante de Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$) et le coefficient de transfert de chaleur par convection ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). T_{ext} est la température du milieu extérieur.

III.2.3 Hydrodynamique

Notre travail se focalisera principalement sur les écoulements laminaires ($Re < 2000$). En effet le réacteur conçu sera caractérisé par des tubes de faibles diamètres afin de promouvoir les transferts de chaleur. Les équations de Navier-Stokes de conservation de la masse et de la quantité de mouvement pour un régime laminaire s'écrivent respectivement :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad \text{Eq. III-11}$$

$$\frac{\delta(\rho u)}{\delta t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot (-pI + T) + F \quad \text{Eq. III-12}$$

ρ est la densité du fluide (kg.m^{-3}), u est le vecteur de vitesse (m.s^{-1}), p est la pression relative à laquelle le fluide est soumis (Pa), I est le tenseur unité, T est le tenseur de contraintes visqueuses (Pa), F est le vecteur de force volumique (N.m^{-3}). Nous faisons l'hypothèse que les fluides étudiés sont non-compressibles : $(-pI + T) = -p n$. Le vecteur de force volumique est donné par : $F = -\rho g$, avec g l'accélération de la pesanteur (N.kg^{-1}).

Afin de résoudre ces équations, il est indispensable de connaître les conditions initiales, à $t = 0 \text{ s}$, pour u et p . Dans notre cas on pose que les deux paramètres sont égaux à zéro. Concernant les conditions aux limites, nous imposons :

- Le champ de vitesse du fluide à l'entrée normal à la surface.
- Les champs de contrainte à la frontière du domaine : $u = 0 \text{ m.s}^{-1}$ en paroi interne des tubes, $p = 0 \text{ bar}$ à la sortie des tubes.

L'électromagnétisme, le transfert de chaleur et l'hydrodynamique sont étroitement liés. Les constantes diélectriques et magnétiques, ainsi que la conductivité électrique du système à chauffer dépendent de la température. Cette dernière va dépendre de la puissance micro-ondes dissipée, des propriétés thermodynamiques du système et de l'hydrodynamique. Les équations couplées sont résolues en utilisant l'outil de résolution numérique COMSOL® Multiphysics selon la méthode des éléments finis. Le maillage utilisé est un maillage fin pour la charge à chauffer (max : 0,00752 m – min : 0,00142 m) et normal (max : 0,0285 m – min : 0,00513 m) pour le reste (guide d'ondes et pièges à ondes).

III.3 Dispositif expérimental

L'applicateur monomode à ondes stationnaires utilisé est une section d'un guide d'ondes creux de section rectangulaire du type WR340 (86,36 mm* 43,18 mm), avec une propagation d'ondes en mode fondamental TE₁₀ (figures III-1,2). L'insertion de la charge à chauffer dans le guide d'ondes se fait, selon l'axe z, à travers deux ouvertures cylindriques d'environ 5 cm de diamètre chacune, ne permettant pas la présence d'un mode propagateur. Un piège à ondes cylindrique standard de 9 cm de hauteur est fixé sur chaque ouverture. Cette hauteur a été préalablement déterminée afin de minimiser les éventuelles fuites d'ondes à l'extérieur.

Dans un guide, la longueur d'ondes de propagation (λ_g) d'un mode est reliée à sa longueur d'onde de coupure (λ_c) par :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon' - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2}} \quad \text{Eq. III-13}$$

En coordonnées cylindriques, la fonction de Bessel apparait dans les solutions des équations de Maxwell des champs électrique et magnétique. Dans les cavités cylindriques, la fréquence de coupure s'exprime différemment pour les modes TE et TM.

$$\text{Pour le mode TE}_{mn} : \lambda_c(mn) = \frac{2\pi r}{X'_{mn}} \quad \text{Eq. III-14}$$

$$\text{Pour le mode TM}_{mn} : \lambda_c(mn) = \frac{2\pi r}{X_{mn}} \quad \text{Eq. III-15}$$

où r est le rayon, les " X_{mn} ", les zéros de la fonction de Bessel J_{mn}(X) et les " X'_{mn} ", les zéros de la fonction dérivée de J_{mn}(X) par rapport à r.

Le mode TE₁₁ est le mode fondamental dans un guide cylindrique, avec X'₁₁=1,841. La fréquence de coupure f_c (TE₁₁) dans les pièges à ondes est de 3,516 GHz, qui est supérieure à la fréquence micro-ondes utilisée (2,45 GHz); en conséquence, seules les ondes évanescentes peuvent s'y propager.

L'extrémité du guide est munie d'un court-circuit réglable. L'autre extrémité est reliée à un générateur d'une fréquence de 2,45 GHz délivrant une puissance entre 30 et 300 W (Sairem, GMP 03 KED). Le guide est également muni d'un isolateur placé devant le magnétron, pour protéger ce dernier des ondes réfléchies par le système. Deux capteurs de puissance, incidente et réfléchie, sont installés sur le guide permettant de déduire par la suite la puissance effective

absorbée par la charge à chauffer. Ils sont composés d'un coupleur directif bidimensionnel associé à deux bolomètres et un wattmètre (Agilent, E4419 B EPM Series Power Meter).

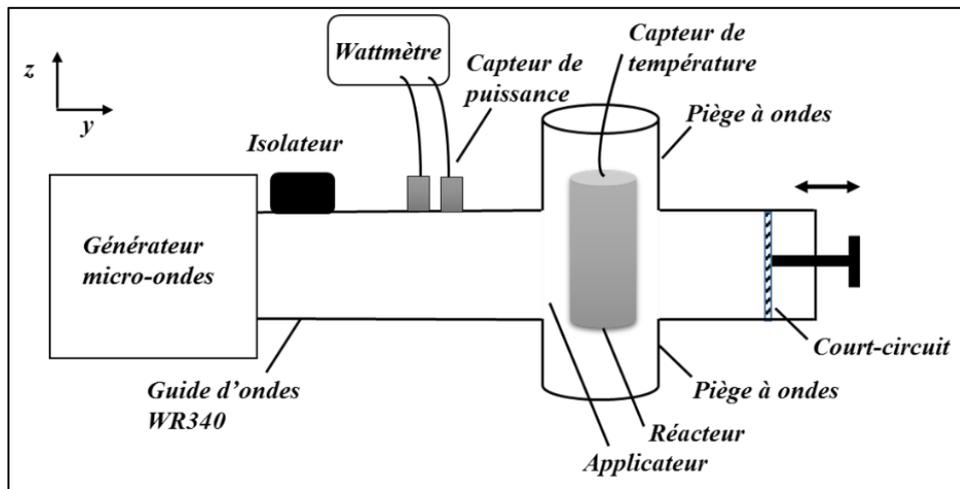


Figure III-1. Schéma de principe de l'installation micro-ondes.

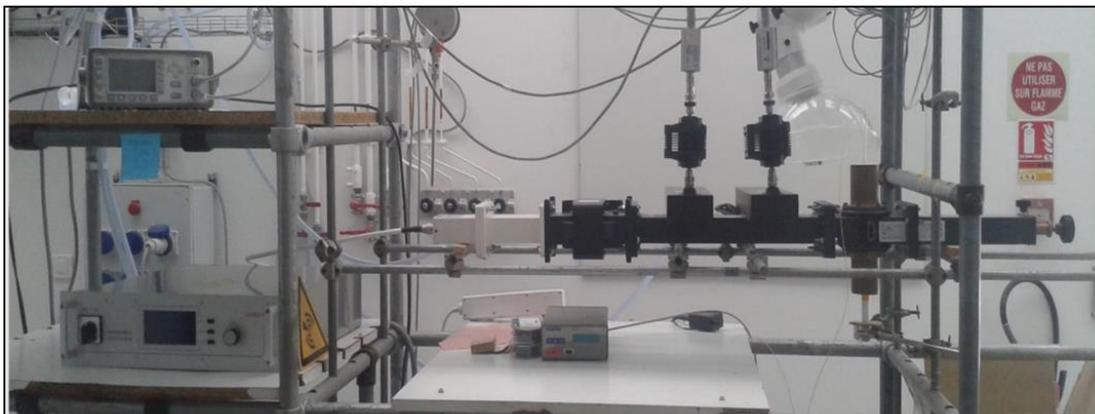


Figure III-2. Image du dispositif expérimental utilisé dans cette section.

III.4 Modélisation de la répartition énergétique dans le SiC

Afin de mieux comprendre l'interaction micro-ondes/SiC, différentes formes et tailles d'objets en SiC ont été étudiées. Leur chauffage dans l'applicateur défini précédemment (figure III-1) a été simulé numériquement. La géométrie construite correspond à l'applicateur monomode expérimental (figure III-3). L'objet à chauffer est bien centré dans le guide et au niveau des deux pièges à ondes. Il est situé à une distance de 100 mm depuis la source des micro-ondes. C'est une distance qui a été choisie arbitrairement compte tenu qu'elle n'a pas d'influence sur l'équation de propagation de l'onde. Une puissance, de 50 W (Pinc) à 2,45 GHz, est fixée à l'interface d'entrée du guide (section rectangulaire). La longueur du guide est initialement fixée à 300 mm.

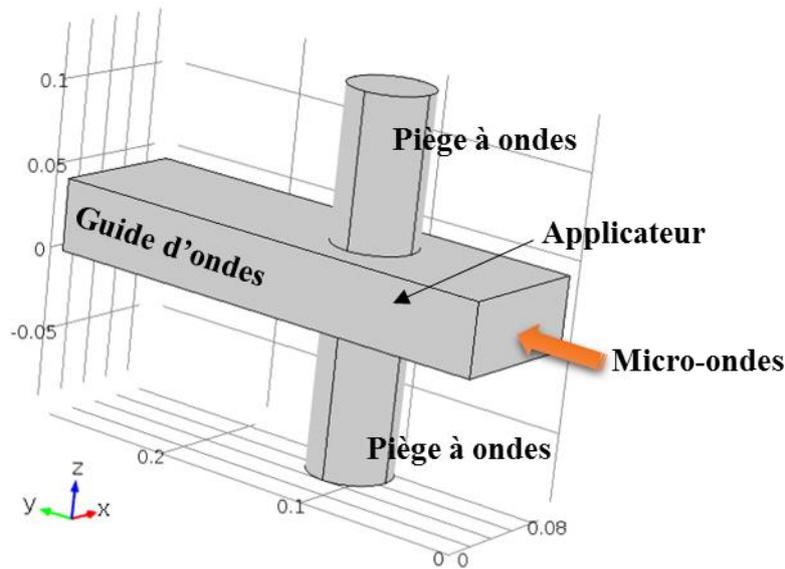


Figure III-3. Géométrie du guide d'onde parallélépipédique.

III.4.1 Influence de la structure de l'applicateur

La simulation de la propagation de l'onde électromagnétique dans l'applicateur étudié nous permettra de vérifier si la hauteur des pièges à ondes est suffisante pour atténuer fortement les ondes qui s'échappent à travers les ouvertures du guide. Dans ce but nous avons réalisé une simulation du chauffage d'un cube de SiC de 30 mm de côté (figure III-4) selon le modèle défini dans la section III.2.1. Le profil de la norme du champ électrique dans le guide incluant les pièges à ondes a été calculé et résolu, puis comparé à celui obtenu dans le cas où le guide d'ondes serait complètement fermé.

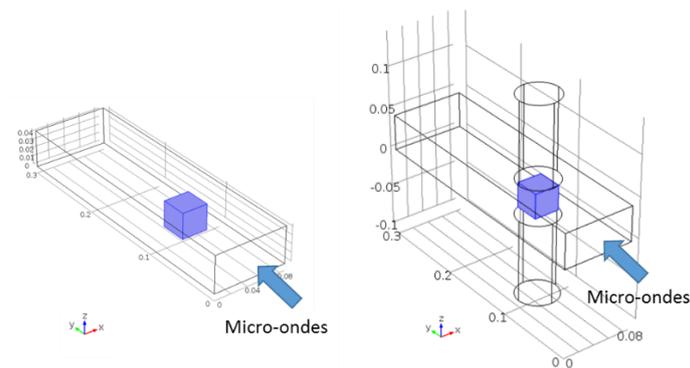


Figure III-4. Schéma du système modélisé illustrant la position du cube du SiC dans l'applicateur avec et sans pièges à ondes, dans le système modélisé.

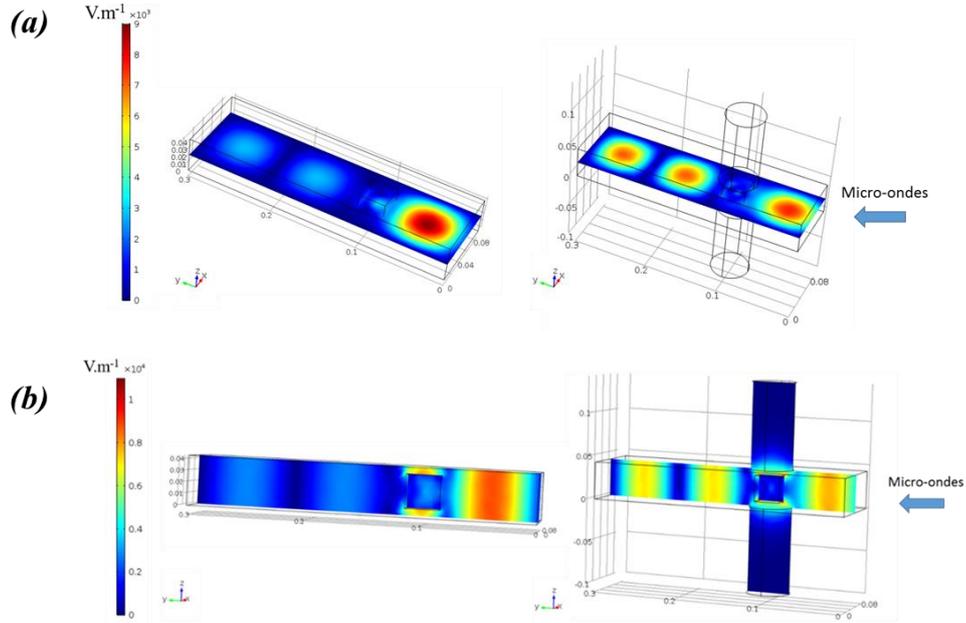


Figure III-5. Distribution de la norme du champ électrique (à $t = 0$ s) selon une coupe centrée dans : a) le plan (xy), b) le plan (yz), du guide d'ondes avec pièges à ondes (à droite) et sans (à gauche) contenant un cube de SiC de 3 cm de côté, à $T = 20$ °C. Puissance incidente de 50 W.

La distribution initiale (à $t = 0$ s) de la norme du champ électrique E ($V.m^{-1}$) selon deux coupes planaires dans le guide (avec et sans pièges à ondes) est représentée dans la figure III-5 en échelle de fausse couleur. C'est une représentation cartographique à un temps donné d'une fonction sinusoïdale avec des optimums fixes dans l'espace. C'est un profil typique d'une onde stationnaire de mode de propagation TE_{10} . La distance entre deux maximums successifs est équivalente à la demi-longueur d'onde guidée. En présence d'ondes réfléchies, le champ électrique (se propageant selon l'axe y) s'écrit :

$$E_z(y) = E_z^+(y) + E_z^-(y) = E_1 e^{-\gamma y} + E_2 e^{\gamma y} \quad \text{Eq. III-16}$$

E_z^+ et E_z^- représentent respectivement le champ électrique incident et réfléchi. γ est la constante de propagation. E_1 et E_2 sont les amplitudes du champ incident et réfléchi.

La présence d'une charge à chauffer dans le guide engendre un régime d'ondes stationnaires caractérisé par son taux d'ondes stationnaires TOS. Ce dernier est défini comme étant le rapport entre le champ électrique maximal et minimal de l'onde stationnaire dans le guide.

$$TOS = \frac{|E_{max}|}{|E_{min}|} = \frac{|E_1| + |E_2|}{|E_1| - |E_2|} = \frac{1 + |ROS|}{1 - |ROS|} \quad \text{Eq. III-17}$$

$$ROS = \frac{TOS - 1}{TOS + 1} \quad \text{Eq. III-18}$$

Le TOS varie entre 1 (pour une parfaite adaptation) et $+\infty$ (dans le cas d'une onde stationnaire). ROS est le rapport d'ondes stationnaires, qui évolue entre 0 et 1. En considérant les puissances de l'onde incidente P_{inc} et de l'onde réfléchie P_r :

$$ROS^2 = \frac{P_r}{P_{inc}} \quad \text{Eq. III-19}$$

La simulation a permis d'observer dans un premier temps l'atténuation partielle du champ électrique au niveau du cube de SiC, due à son important facteur de perte (ϵ_r''). Cette atténuation, caractérisée par α , est proportionnelle à la dimension de l'objet à chauffer. Ces résultats montrent également la présence d'ondes évanescentes qui émanent des deux ouvertures du guide. Cependant la hauteur des pièges à ondes est largement suffisante pour l'atténuation de ces ondes, minimisant ainsi le risque de fuites d'ondes électromagnétique à l'extérieur du guide. La figure III-6 permet d'observer les régimes d'ondes stationnaires (présence d'optimums de la norme du champ) qui se sont établis en amont et à l'intérieur du cube de SiC, suites aux réflexions de l'onde au niveau des différentes interfaces (cube et court-circuit).

Nous avons voulu savoir si la présence de ces ouvertures ainsi que des pièges à ondes avaient une incidence sur le profil du champ électrique dans le guide d'onde et de ce fait sur le chauffage du cube de SiC. En comparant les résultats de la simulation dans le guide d'onde avec et sans ouvertures au niveau de l'applicateur, nous avons constaté une certaine dissemblance dans le profil de la norme du champ électrique (figure III-6). L'écart du profil de la norme du champ électrique est reflété également par la puissance dissipée dans le cube de SiC qui vaut 34,7 W, soit 69,4 % de la puissance incidente, calculée dans le cas du guide d'ondes avec les ouvertures et les pièges à ondes, contre seulement 28,4 W dans le cas où le guide ne présente pas d'ouvertures. Ceci est une chose logique, compte tenu que la puissance dissipée dans la charge à chauffer est étroitement dépendante de la norme du champ. La taille des ouvertures du guide permet l'échappement des ondes à travers celles-ci, modifiant ainsi la distribution du champ dans le guide. Cependant, les dimensions des pièges à ondes sont conçues pour ne pas permettre la présence d'un mode propageur, mais seulement de modes évanescents. Les pièges à ondes sont des circuits dérivés qui doivent être pris en compte lors de la définition des conditions aux limites.

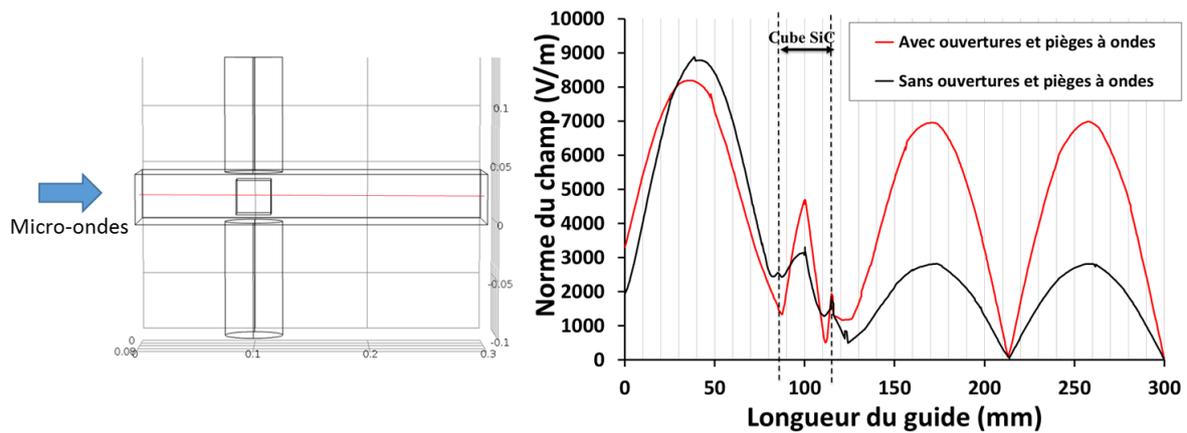


Figure III-6. A droite, courbe illustrant le profil de la norme du champ électrique (à $t = 0$ s) selon une coupe axiale linéaire selon y , centrée en x et z représenté à gauche, à $T = 20$ °C avec une puissance incidente de 50 W.

La figure III-6 permet de bien apercevoir le régime d'ondes stationnaires établi dans le guide en amont de la charge à chauffer et dans celle-ci après les réflexions à l'interface du cube de SiC et au niveau du court-circuit. A travers ces simulations, nous avons pu mettre en évidence le fait que la taille et la structure de l'applicateur sont des facteurs déterminant de la répartition spatiale du champ électrique. Expérimentalement, une ouverture dans le guide est nécessaire pour la mise en place des charges à chauffer. De ce fait, pour obtenir une simulation réaliste d'un procédé spécifique, il est essentiel de bien définir les conditions aux limites.

III.4.2 Effet de la distance entre le court-circuit et la charge à chauffer

Dans un applicateur à ondes stationnaires, la distance entre le court-circuit et la charge à chauffer a son importance. Comme vu précédemment dans le premier chapitre, une onde stationnaire résulte de la superposition de deux ondes qui se propagent dans des directions opposées (figure III-7). Son amplitude est plus importante que l'onde initiale et elle est fixe dans l'espace (ne se propage pas). Les nœuds d'amplitude (nœuds rouges) sont des points fixes et ont une amplitude nulle, compte tenu que les ondes incidente et réfléchie sont en opposition de phase à ce point. Le court-circuit forme le premier nœud, ce qui est équivalent à dire que la position du court-circuit conditionne la position de l'amplitude maximale de l'onde.

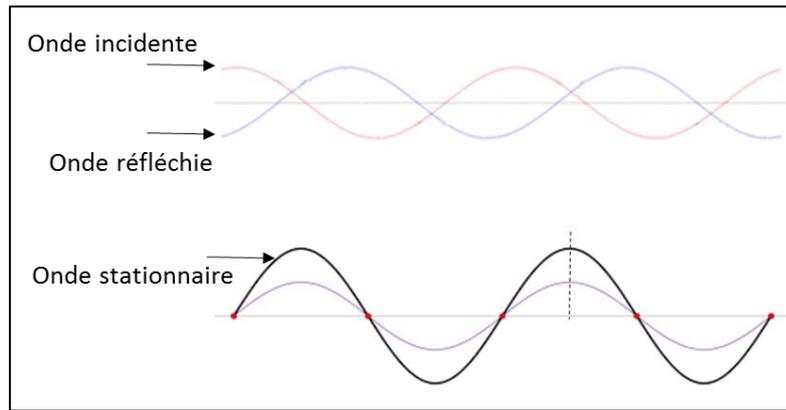


Figure III-7. Schéma représentatif d'une onde stationnaire

Compte tenu que la puissance électromagnétique absorbée est proportionnelle au carré de la norme du champ électrique, il est important de positionner la charge à chauffer sur le maximum du champ électrique. Dans le cas de notre étude, l'objet à chauffer est fixe. De ce fait, et pour maximiser la conversion d'énergie en chaleur, nous allons à l'aide du court-circuit réglable déplacer la position du maximum du champ électrique. Afin de trouver la position optimale du court-circuit, une étude paramétrique doit être réalisée au préalable sur le modèle à étudier. Le chauffage du cube de SiC de 30 mm de côté a été simulé dans le guide d'ondes, avec piège à ondes, pour différentes valeurs de longueur du guide (entre 25 cm et 35 cm). Le cube est supposé être isolé thermiquement. La température initiale est fixée à 20 °C. La puissance électromagnétique absorbée dans chaque cas a été calculée puis comparée pour extraire un optimum (figure III-8). Il est clair que la puissance absorbée varie significativement avec la position du court-circuit. Dans l'intervalle étudié, un optimum est observé autour de 28 cm, correspondant à une distance de 18 cm entre le court-circuit et le centre du cube de SiC.

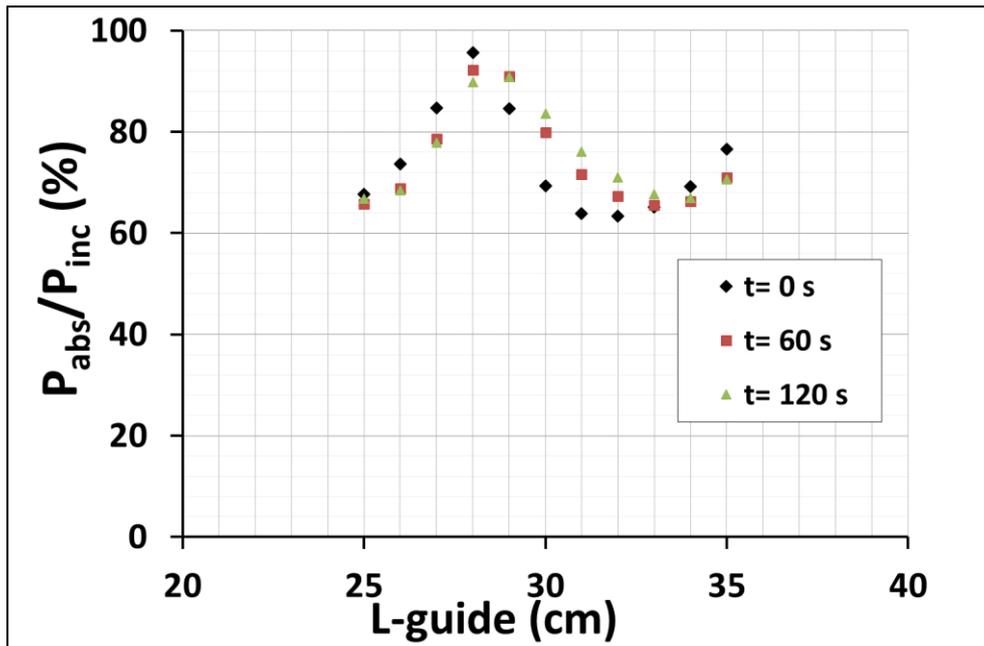


Figure III-8. Evolution de la puissance absorbée au cours du chauffage en fonction de la longueur du guide d'onde (L_{guide}) avec pièges à ondes.

En regardant de plus près la distribution du champ par rapport au cube de SiC (figure III-9), nous constatons que les profils obtenus pour chaque longueur du guide sont complètement différents. Comme souligné ci-dessus, un nœud d'amplitude se forme au niveau du court-circuit conditionnant la position de l'amplitude maximale du champ électrique. Pour une longueur de 25 cm, nous constatons que la position du cube de SiC coïncide avec un minimum du champ électrique, ce qui explique la faible puissance absorbée résultante en comparaison avec les autres positions du court-circuit. L'impact des deux ouvertures dans l'applicateur est également notable dans ce cas, notamment pour une longueur du guide de 28 cm. Nous remarquons des optimums locaux de la norme du champ dans la partie du guide au-devant du cube du SiC (figure III-9). Ceci s'ajoute à la conclusion de la partie précédente qui montre qu'effectivement toutes les dimensions du circuit interviennent dans la détermination du profil du champ électrique. Dans le cas d'un applicateur monomode à ondes stationnaires, il est possible d'améliorer les interactions de la charge à chauffer avec le champ électromagnétique par le moyen d'un court-circuit réglable. C'est un gain énergétique qui est loin d'être négligeable. L'optimisation de l'énergie est une étape clé dans l'intensification des procédés spécialement lors de l'industrialisation du procédé.

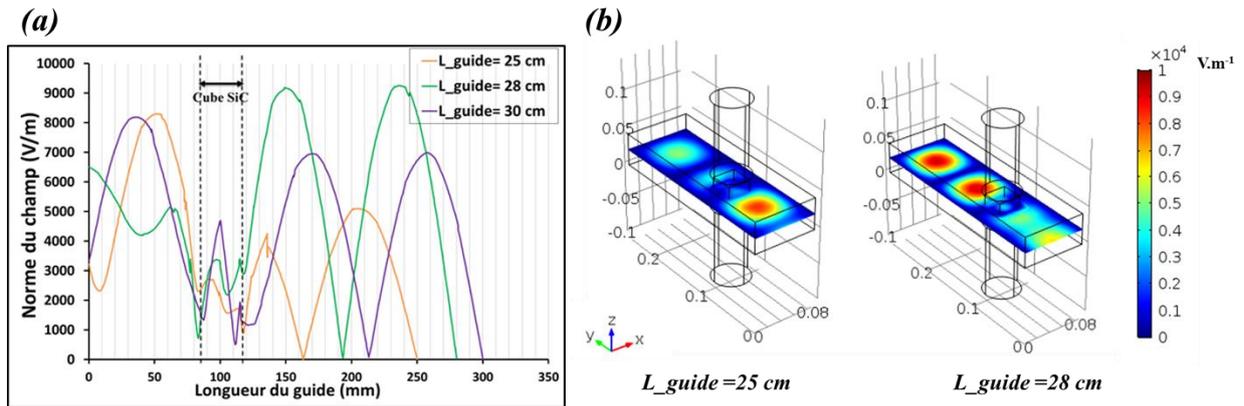


Figure III-9. Distribution du champ électrique le long du guide d'onde à $T = 20\text{ °C}$ (à $t = 0\text{ s}$), pour des longueurs de guide différentes selon : (a) une coupe axiale linéaire selon y , centrée en x et z , (la même coupe que dans la figure III-6). (b) une coupe planaire axiale centrée.

III.4.3 Simulation de différentes formes d'objets en SiC

Afin de déterminer une géométrie optimale du réacteur en SiC, deux formes « simples » ont été étudiés par simulation numérique : cylindrique et parallélépipédique. Pour que la comparaison soit valable, les dimensions ont été choisies de manière à avoir la même hauteur dans l'applicateur (3 cm) et la même masse globale de SiC. Deux objets en SiC ont été simulés : un cube de 3 cm de côté et un cylindre de 3 cm de hauteur et 3,38 cm de diamètre (figure III-10). Ils sont thermiquement isolés et la température initiale est fixée à 20 °C .

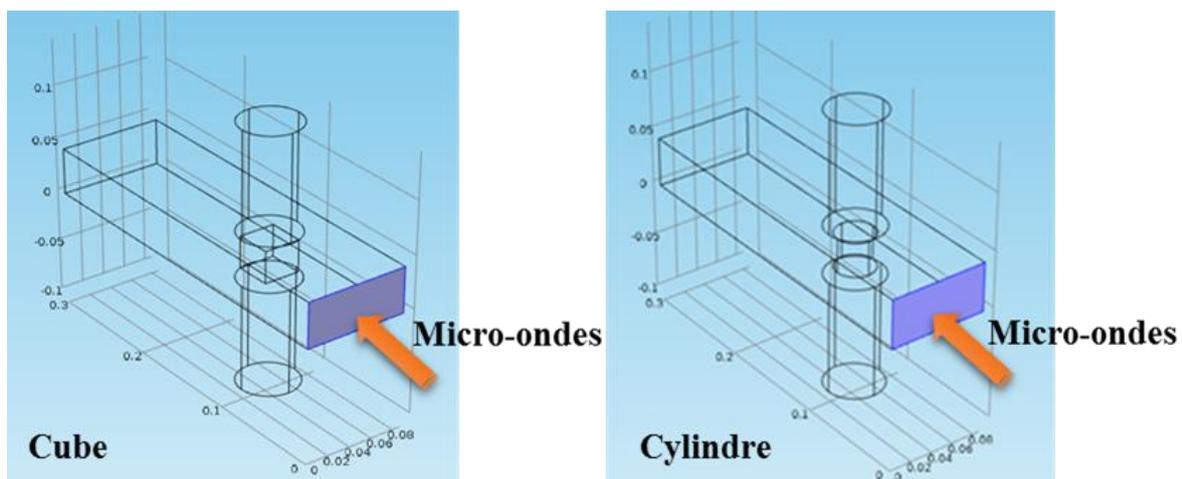


Figure III-10. Positionnement des objets en SiC dans l'applicateur.

Afin de pouvoir étudier l'effet de la forme de la charge à chauffer sur le profil du champ électrique, la longueur du guide (position du court-circuit) est identique pour les deux cas. Elle a été fixée à 30 cm, de ce fait, la distance entre le court-circuit et le centre de l'objet est de

20 cm. La distribution initiale du champ électrique, selon une coupe planaire axiale centrée sur l'axe z du guide, est représentée dans la figure III-11-a en échelle de fausses couleurs. Pour comparer l'influence des deux géométries sur le profil du champ électrique, nous avons tracé la norme du champ électrique selon une coupe linéaire axiale dans le guide selon y, centrée en x et z (figure III-11-b).

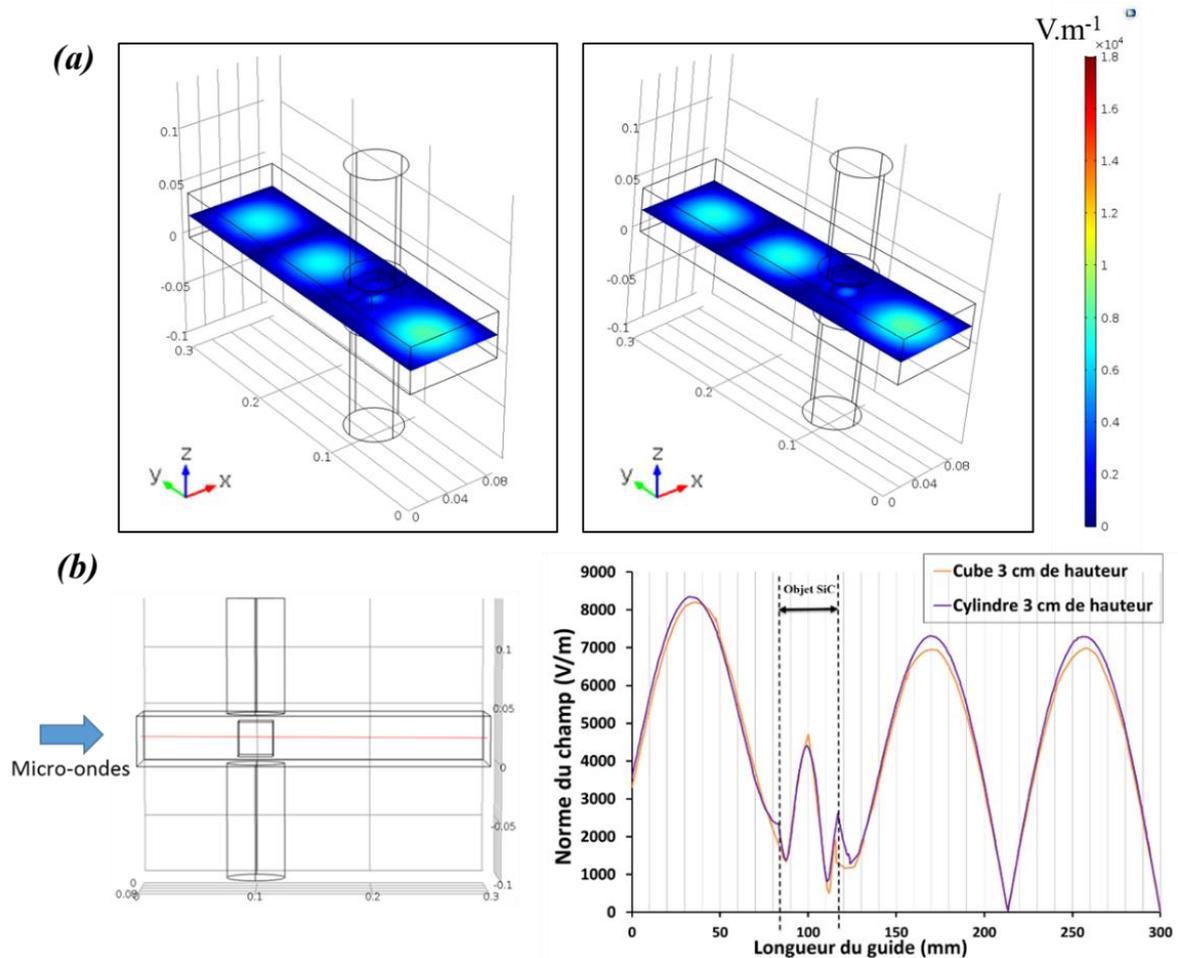


Figure III-11. Distribution du champ électrique E ($V.m^{-1}$) dans le guide selon : (a) une coupe planaire axiale centrée, (b) coupe axiale linéaire selon y, centrée en x et z, à $T = 20$ °C (à $t = 0$ s).

Nous constatons que la distribution du champ dans le guide d'onde, que l'objet soit cylindrique ou parallélépipédique (présence d'arêtes), est très similaire. La puissance électromagnétique absorbée respectivement par le cube et par le cylindre, au début du chauffage (à $t = 0$ s) est de: 34,7 W (69,4 % de P_{inc}) et 34,2 W (68,4 % de P_{inc}). Ce qui fait qu'environ 30 % de l'énergie électromagnétique a été réfléchi et de ce fait perdue. Le taux d'ondes réfléchies par la surface d'un matériau, lors de changement du milieu, se reporte principalement à la valeur de son ϵ_r' , la partie réelle de sa permittivité relative. Les réflexions à la surface seront d'autant plus importantes que le ϵ_r' du matériau est élevé.

La puissance électromagnétique dissipée dans le matériau dépend principalement du champ appliqué et du facteur de perte du matériau ϵ_r'' (Eq III-8). Plus loin dans ce travail (section IV.2.5), nous allons mettre en place un dispositif nous permettant de minimiser ces pertes électromagnétiques. Compte tenu de leur masse identique, l'échauffement des deux géométries se produit de manière très similaire (figure III-12). La modélisation montre également une répartition très homogène de la température dans l'ensemble du volume. Après 120 s de chauffage à 50 W, le cube affiche une température globale de 100 °C et le cylindre affiche 99 °C. La diffusivité thermique du SiC à 20 °C est de l'ordre de $8,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, très proche de celle de l'aluminium qui est de $9,88 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Finalement, la forme du réacteur SiC, que ce soit arrondie ou plane (pour un même volume), n'a pas d'effet majeur sur la distribution du champ électromagnétique et de ce fait sur le chauffage micro-ondes. L'homogénéité de la température dans l'ensemble du réacteur SiC va dépendre essentiellement de ses dimensions.

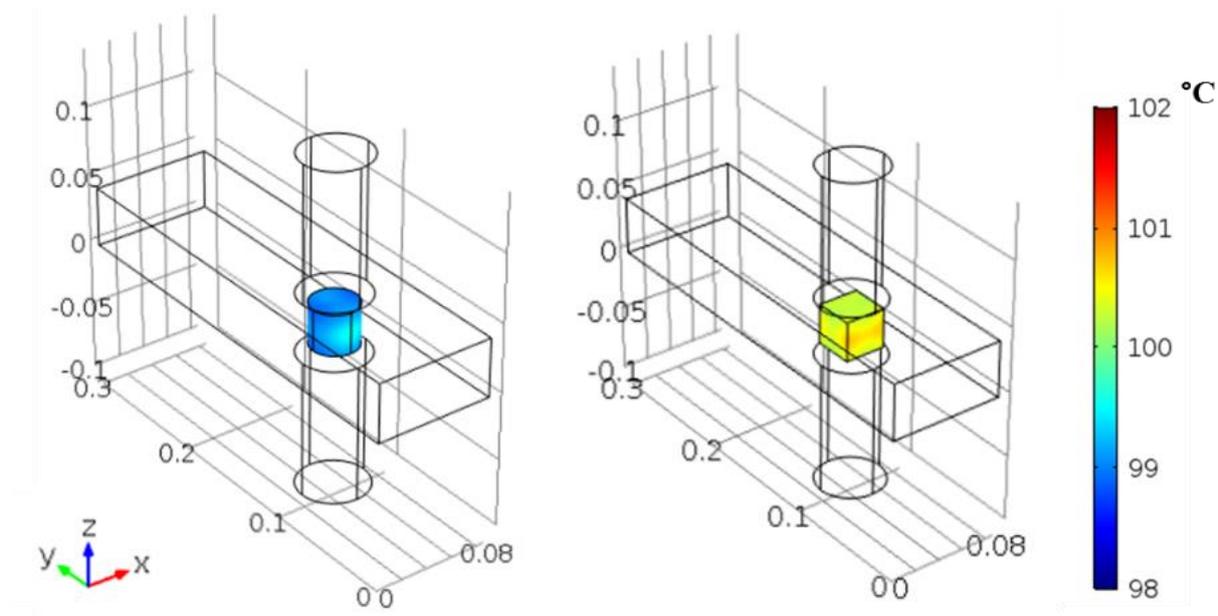


Figure III-12. Profil de température dans les objets en SiC après 120 s de chauffage à 50 W.

III.4.4 Influence des dimensions de la charge dans l'applicateur

III.4.4.a Influence de la hauteur de l'objet

Le comportement de deux parallélépipèdes de SiC de 30 mm*30 mm de section chacun, avec une hauteur respective de 30 mm et 43 mm, a été étudié. L'objet est, dans tous les cas, centré dans le guide, et sur les deux pièges à ondes. Il est important de noter que les deux objets en SiC n'ont pas une masse identique. Les mêmes conditions de modélisation que dans la partie III.3.3 sont utilisées.

D'après les résultats de la simulation, on remarque que le profil du champ électrique est légèrement différent (figure III-13), et que le parallélépipède de 43 mm de hauteur absorbe légèrement plus de puissance que celui de 30 mm. La hauteur du cube, qui est dans l'axe z, est la dimension du matériau qui est parallèle au vecteur du champ E. Compte tenu que le champ électrique est homogène et constant sur toute la hauteur du guide, il est donc préférable que la charge à chauffer occupe toute cette hauteur (soit 4,318 cm). La puissance absorbée qui en résultera sera encore meilleure. Ceci est en concordance avec les bases de l'électromagnétisme qui stipulent que pour un meilleur rendement énergétique il faut suivre au mieux les consignes suivantes:

- Placer l'objet à chauffer dans l'applicateur de manière à ce que toutes ses interfaces soient parallèles au vecteur du champ électrique.
- Positionner le maximum de l'amplitude du champ électrique au niveau du centre de la charge à chauffer.
- Choisir les modes ou les dispositions qui génèrent les plus faibles variations possibles de la norme du champ électrique dans l'espace.

L'élévation de la température dans les deux géométries reste homogène et elle est quasi-inversement proportionnelle à la masse (Tableau III-1). Ceci peut être démontré par un calcul rapide en effectuant un bilan énergétique sur l'objet à chauffer : le rapport des sources de chaleur dissipée dans le volume V est égal au rapport de l'élévation de la température entre les deux parallélépipèdes.

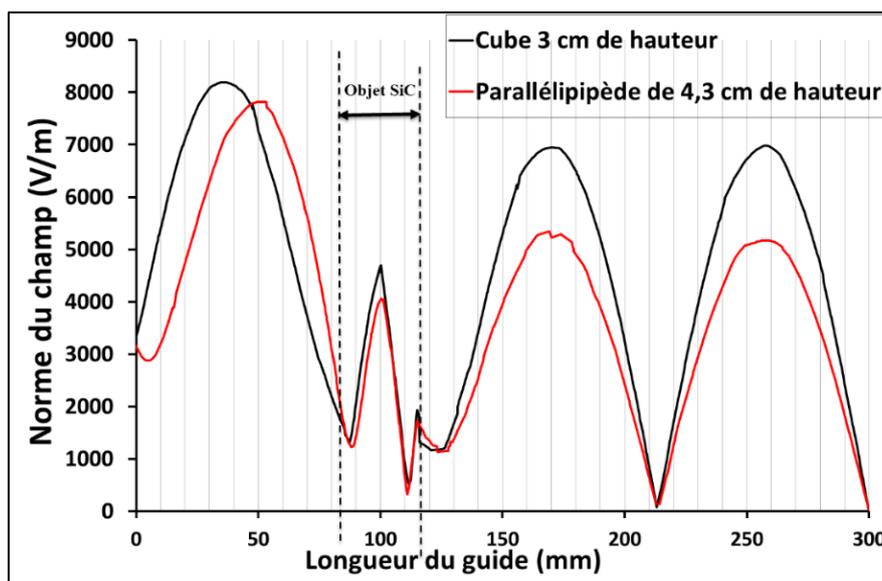


Figure III-13. Distribution du champ électrique (à $t = 0$ s) le long du guide d'onde selon la même coupe de la figure III-6 (coupe linéaire selon y, centrée en x et z) à $T = 20$ °C. $P_{inc} = 50$ W.

Parallélépipède	3 cm de hauteur	4,3 cm de hauteur
P_{abs} (W) à 0 s	34,7 W (69,4 % de P _{inc})	39,1 W (78,2 % de P _{inc})
T_{max} (°C) à 120s	100°C	81°C
Augmentation de température en 120 s (ΔT)	80°C	61°C
Masse de l'objet m (g)	86,6	124,2
Rapport ΔT(3 cm)/ΔT(4,3 cm)		1,31
Rapport [P_{abs}/m](3 cm)/[P_{abs}/m](4,3 cm)		1,29

Tableau III-1. Résultats de modélisation du chauffage des deux parallélépipèdes en SiC. Puissance incidente : 50 W.

III.4.4.b Influence de la longueur de l'objet

Nous avons voulu évaluer l'importance de la longueur de l'objet dans le guide dans le sens de propagation des ondes (axe-y). Elle conditionne la distribution du champ électrique dans le guide et son atténuation (profondeur de pénétration de l'onde). De ce fait, nous avons réalisé de nombreuses simulations de chauffage d'un parallélépipède de SiC de 30 mm*30 mm de section, où nous avons varié sa longueur, entre 2 cm et 10 cm avec un pas de 1 cm. Cette dernière est la dimension du parallélépipède dans le sens de propagation des ondes électromagnétiques dans l'applicateur. Pour toutes les longueurs L étudiées, le parallélépipède reste centré sur l'axe des deux pièges à ondes (à 0,1 m de la source des ondes). Les conditions de modélisation sont identiques à celles de la partie III.3.3.

Nous avons observé les variations du profil de champ avec la longueur du parallélépipède et puis enregistré la puissance dissipée dans le matériau pour chaque cas. Les figures III-14 et III-15 illustrent clairement que le profil du champ électrique dans le guide est fortement impacté par le changement de dimension du parallélépipède de SiC. L'amplitude des ondes transmises (puissance) traversant le parallélépipède de 100 mm est plus faible que celle parcourant le parallélépipède de 60 mm ou 30 mm. Comme indiqué précédemment, une onde électromagnétique perd sa puissance lors de sa traversée dans un matériau ayant un facteur de perte non nul. Par conséquent, plus la dimension du parallélépipède de SiC dans le sens de la propagation des ondes est grande, plus l'onde électromagnétique sera atténuée par le milieu.

La propagation du champ électrique pour une onde guidée (selon l'axe y) s'écrit :

$$E = E_{max} e^{j\omega t - \gamma y} \quad \text{Eq. III-20}$$

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad \text{Eq. III-21}$$

$$E = E_{max} e^{-\alpha y} e^{j(\omega t - \beta y)} \quad \text{Eq. III-22}$$

α le facteur d'atténuation et β la constante de phase ($2\pi/\lambda_g$).

Le champ électrique s'atténue donc selon le facteur $e^{-\alpha y}$. α représente la pente de la courbe traçant le logarithme népérien de la norme du champ en fonction de y à un temps donné (t). Dans les parallélépipèdes de 5, 8 et 10 cm de longueurs, le champ électrique subit une atténuation, évaluée à 0,0017 ; 0,0168 et 0,0218 Np.m⁻¹ respectivement.

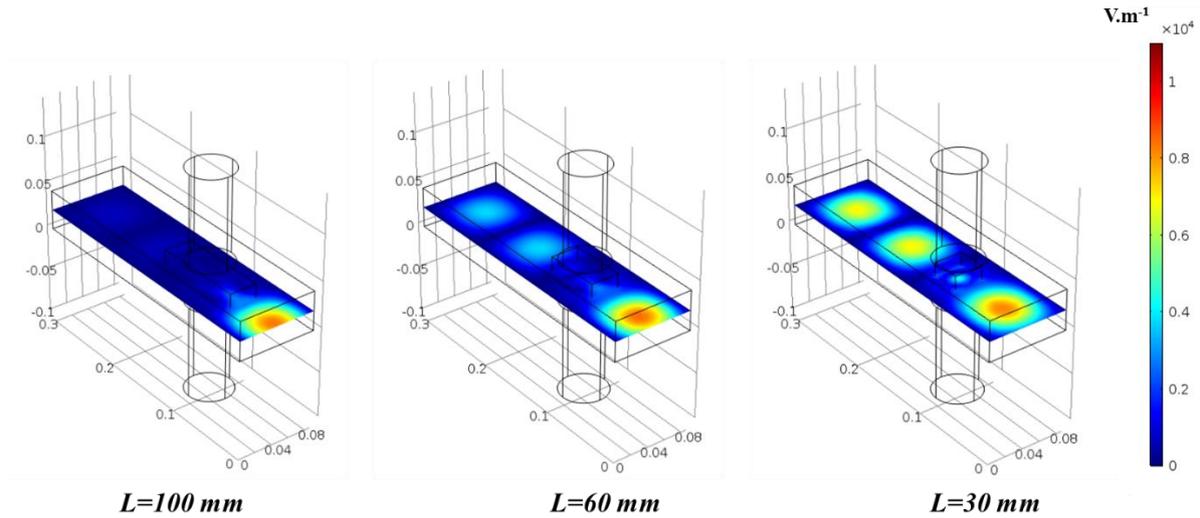


Figure III-14. Profil du champ électrique E (à $t = 0$ s) le long du guide, selon une coupe planaire axiale centrée, pour des longueurs (L) de parallélépipède différentes, à $T = 20$ °C, $P_{inc} = 50$ W.

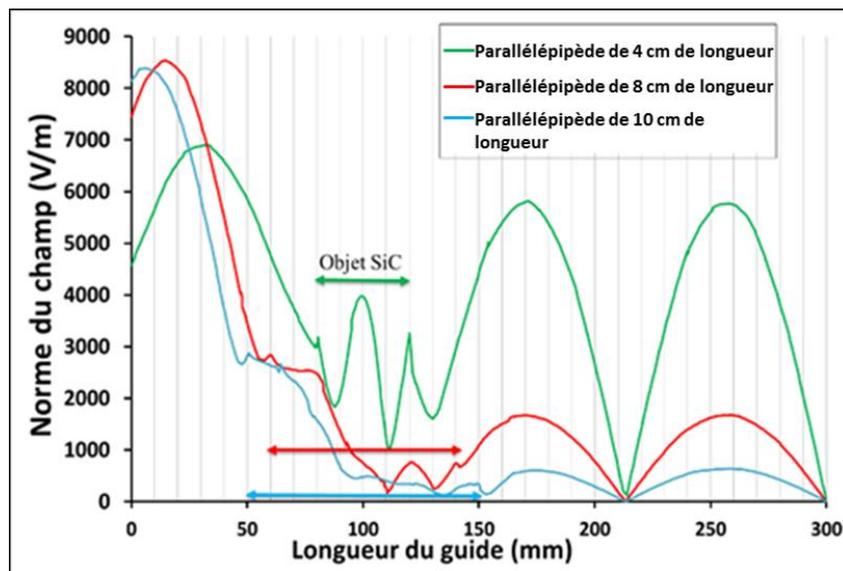


Figure III-15. Distribution du champ électrique le long du guide d'onde selon la même coupe que dans la figure III-6 (coupe linéaire selon y , centrée en x et z) à $T = 20$ °C (à $t = 0$ s), pour 3 parallélépipèdes de SiC de longueurs différentes, $P_{inc} = 50$ W.

Le tableau III-2, qui regroupe les valeurs de la puissance absorbée (ou dissipée) dans chaque parallélépipède, met le doigt sur l'existence d'un optimum autour de la longueur de 40 mm pour le SiC BOOSTEC ®. Une absorption de l'énergie électromagnétique plus élevée, s'explique par une distribution optimale du champ électrique dans ce cas. En effet, la puissance dissipée dans un matériau non conducteur et non magnétique, à une fréquence donnée, ne dépend que de son facteur de perte et de la norme du champ électrique au niveau celui-ci (voir Eq-III.10). Une adaptation de la puissance absorbée ne peut être réalisée par la taille de l'objet à chauffer, mais plutôt par un adaptateur d'impédance (voir section I.2.3). Une meilleure absorption de l'énergie électromagnétique ne dépend que d'une distribution optimale du champ électrique dans l'objet et des propriétés diélectriques de ce dernier. Cependant, la dimension de la charge à chauffer dans le sens de propagation des ondes est un critère important à prendre en compte pour la conception du futur réacteur.

L (mm)	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P _{abs} (W)	27,6	34,7	45,7	38,6	32,2	31,5	32,5	33,2	34,2

Tableau III-2. Evolution de la puissance absorbée (P_{abs}) avec la longueur du parallélépipède (L) de SiC BOOSTEC ® de 30 mm*30 mm de section à t = 0 s et T = 20 °C. P_{inc} = 50 W.

III.4.5 Paramètres physiques influençant la modélisation

La modélisation fournit une meilleure analyse et une meilleure compréhension de la répartition du champ électromagnétique dans un applicateur et de la distribution de l'énergie thermique dans le matériau. Des logiciels et des outils de modélisation sont également disponibles dans le commerce, permettant la réalisation de ces difficiles calculs. En revanche, si l'on souhaite construire un modèle traduisant le comportement réel du chauffage micro-ondes d'objets en SiC BOOSTEC ®, il est primordial de prendre en considération tous les phénomènes influençant le système et de les inclure. Sinon, des écarts plus au moins importants apparaîtront au moment où l'on compare ces modélisations avec les expériences réelles. Un de ces importants facteurs est l'exactitude des caractéristiques physiques des matériaux étudiés, et plus particulièrement la permittivité, la conductivité électrique, et la capacité calorifique. Il est indispensable de les mesurer correctement ou de les acquérir de sources fiables, sinon les erreurs du calcul vont s'accumuler. Les géométries (applicateur et réacteur), liés directement à la masse, sont également un facteur déterminant de la distribution et de la propagation du champ électromagnétique. Pour des structures de géométries complexes, la modélisation est plus

délicate et elle peut présenter plus d'écarts avec les tests expérimentaux que pour le cas d'une géométrie simple bien définie. Les conditions imposées aux parois sont extrêmement importantes. Par exemple, les pertes thermiques calculées à l'aide des corrélations données par la littérature sous-estiment en général les pertes réelles dans le système. Effectivement, dans l'applicateur, la charge à chauffer est en réalité positionnée sur un support ou suspendu avec un système adapté. Elle est également reliée à des systèmes annexes tels que les outils de mesure. Tous ces équipements sont à prendre en compte, car la chaleur s'y propage également par conduction. Tous ces paramètres vont être pris en compte afin de compléter le modèle construit ci-dessus et le rendre plus représentatif du système réel.

III.4.6 Validation expérimentale

Pour cette étude, des objets en SiC BOOSTEC® ont été fabriqués et fournis par MERSEN BOOSTEC (Figure III-16). Le dispositif expérimental, comme cité au début de ce chapitre, est constitué d'un applicateur monomode à ondes stationnaires (figures III-1 et III-2). La puissance absorbée par la charge à chauffer est déduite en faisant la différence entre les valeurs expérimentales de la puissance incidente et de la puissance réfléchie. L'erreur sur la mesure de puissance est estimée à moins de 1 %. Un ou plusieurs orifices de 2 mm de diamètre ont été réalisés dans les objets en SiC, afin de permettre l'introduction d'une sonde de température et ainsi avoir un suivi temporel. Le capteur de température utilisé est une fibre optique, avec une incertitude de ± 1 °C. Un système LabVIEW permet l'acquisition et l'enregistrement des données expérimentales pendant les expériences. Le court-circuit est correctement réglé de manière à obtenir la puissance absorbée maximale par la charge à chauffer.

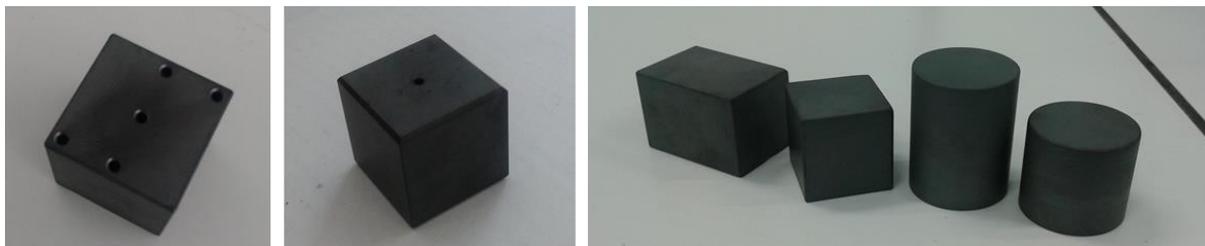


Figure III-16. Objets en SiC BOOSTEC®.

Afin d'insérer et de bien positionner les structures en SiC dans le centre de l'applicateur, un support en téflon a été spécialement conçu sur mesure (figure III-17). Il peut être adapté à la forme de l'objet. Il a été conçu en téflon, car c'est un matériau quasi-transparent aux ondes, afin de ne pas perturber la distribution du champ électromagnétique dans l'applicateur.

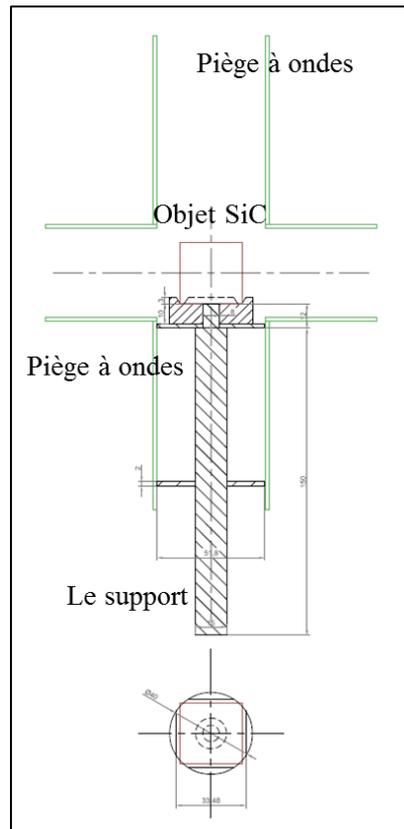


Figure III-17. Schéma de principe du support en téflon utiliser pour positionner les objets de SiC dans l'applicateur micro-ondes.

III.4.6.a Vérification de l'homogénéité du chauffage

Afin de vérifier l'homogénéité du chauffage du carbure de silicium, comme le prédisent les modélisations, nous avons procédé au chauffage micro-ondes d'un cube de SiC de 3 cm de côté (masse : 83 g). Il est percé de cinq trous dans différentes positions, de 2 mm de diamètre, et de 1,5 cm de profondeur pour le trou au milieu et de 1 cm pour les 4 autres. Trois fibres optiques ont été utilisées pour mesurer la température du cube dans 3 positions différentes (figure III-18). Le cube est chauffé avec une puissance de 50 W. Le cube a été introduit dans l'applicateur en le maintenant sur le support en téflon.

Avec une position optimale du court-circuit, la puissance effective absorbée par le cube de SiC est de 46 W, soit une efficacité énergétique de 92 %. La répétabilité des résultats est très satisfaisante, avec un coefficient de variation globale très inférieur à 5 %. Les trois capteurs, mesurant la température du cube de SiC, ont enregistré des températures très similaires avec moins de 1 °C d'écart. Ceci rejoint les résultats obtenus par la simulation sur le caractère homogène de la montée en température dans le cube de 30 mm de côté. La pente mesurée au début du chauffage est d'environ 0,67 °C.s⁻¹.

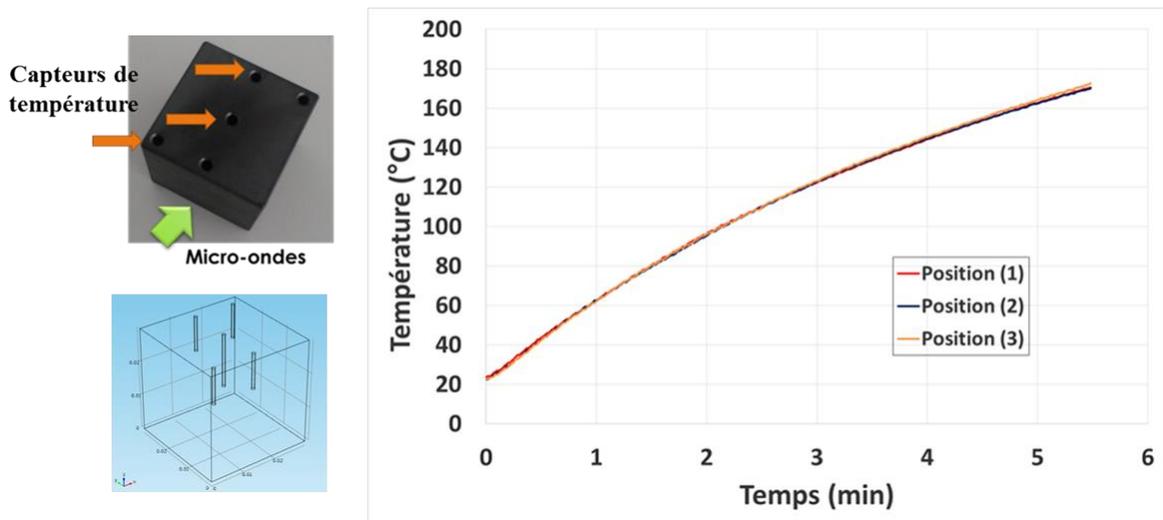


Figure III-18. A gauche : cube en SiC BOOSTEC ® de 3 cm de côté ayant 5 trous de tailles différentes. A droite : profils de température en trois points lors du chauffage d'un cube SiC de 3 cm de côté. Puissance incidente = 50 W (à 2,45 GHz).

III.4.6.b Influence de la position du court-circuit

L'influence de la position du court-circuit par rapport à l'objet à chauffer a été également vérifiée expérimentalement. Le chauffage du cube de SiC de 3 cm de côté, positionné sur son support en téflon, a donc été réalisé pour différentes positions du court-circuit par rapport au cube. La puissance micro-ondes incidente est de 50 W. $D_{\text{court-circuit}}$ représente la distance entre le centre l'objet à chauffer et le court-circuit. L'erreur expérimentale sur la détermination de la valeur exacte de la position du court-circuit a été estimée à environ 2 mm. La puissance micro-ondes absorbée par le cube de SiC (avec le support en téflon) au cours de son chauffage a été mesurée dans chaque cas et ensuite représentée dans la figure III-19 ci-dessous.

Le profil de la puissance absorbée est légèrement variable dans le temps lors de la phase dynamique du chauffage du cube. Cela est dû au fait que les propriétés physique du SiC, et plus particulièrement sa permittivité, varient selon la température. Comme indiqué précédemment dans l'équation III-9, la permittivité de la charge à chauffer a à la fois un impact direct et indirect sur la puissance dissipée, d'où la variation de puissance pendant le chauffage. Cette dernière est proportionnelle au facteur perte du matériau (ϵ_r''). L'incidence indirecte a pour origine le fait que la distribution du champ électrique dans le matériau est conditionnée par les propriétés diélectriques de celui-ci. Une nette variation de la puissance micro-ondes absorbée est également observée en variant la distance du court-circuit par rapport à l'objet à chauffer, ce qui est cohérent avec les bases de l'électromagnétisme et les résultats de la simulation.

Expérimentalement, un optimum est obtenu pour une distance autour de $18,5 \text{ cm} \pm 0,2 \text{ cm}$. La simulation, en utilisant le modèle défini dans la section III-2-1, a montré un optimum de la puissance dissipée pour une distance de 18 cm entre le court-circuit et le cube de SiC de 3 cm de côté. Il est important de noter que dans la simulation nous n'avons pas pris en compte la présence du support en téflon.

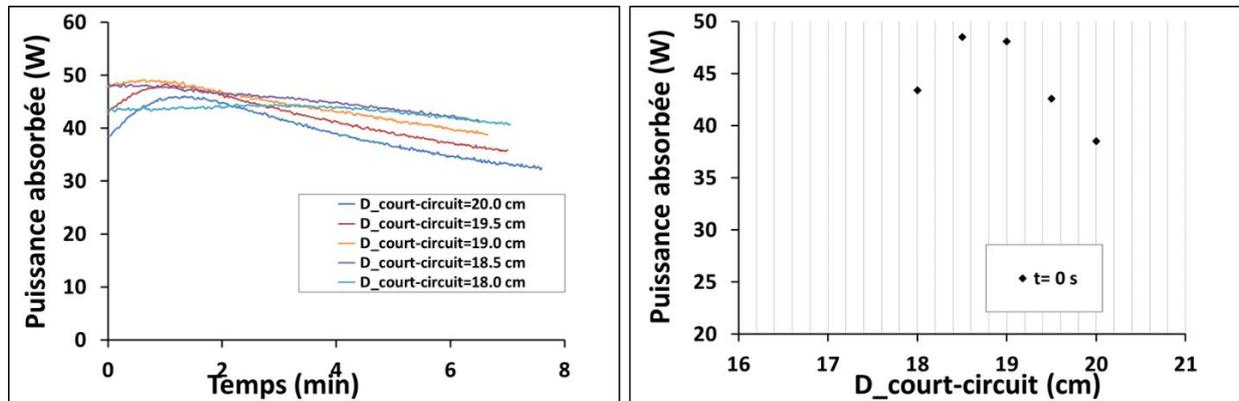


Figure III-19. Evolution de la puissance absorbée en fonction de la distance entre le court-circuit et le centre de la charge à chauffer. Puissance incidente = 50 W.

III.4.6.c Comparaison simulation et expérience

Pour vérifier la validité des résultats de la modélisation, nous avons procédé à une confrontation de ces valeurs à celles obtenues expérimentalement. Pour y procéder, nous disposons d'un cube de SiC de 3 cm de côté, où les faces supérieure et inférieure sont chanfreinées. Un percement de 2 mm de diamètre et 15 mm de profondeur a été réalisé au centre de la face supérieure du cube afin d'introduire un capteur de température. Expérimentalement, le cube est positionné et bien centré dans l'applicateur grâce au support en téflon décrit précédemment (figure III-17). La simulation est effectuée en utilisant le modèle réalisé dans la partie III.2.1. La géométrie a été définie afin de prendre en compte toutes les variables du système étudié. Elle inclut le support en téflon (taille et forme) et prend en compte les chanfreins et le trou au niveau du cube de SiC (figure III-20). Pour les conditions aux limites du bilan thermique, l'émissivité du SiC BOOSTEC® est estimée à 0,7 (Tableau I-1). La difficulté réside dans l'estimation de h_w . Pour une convection naturelle, l'ordre de grandeur de h_w dans l'air est entre 5 à $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (Vriendt, 1998). Dans un premier temps, le h_w dans les calculs a été pris constant et égal à $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, une valeur moyenne pour ce type de système.

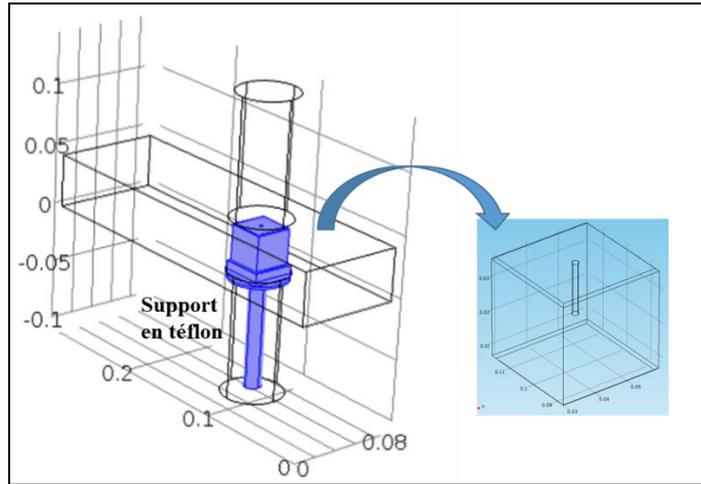


Figure III-20. Géométrie du guide d'onde parallélépipédique contenant le cube de SiC BOOSTEC ® de 3 cm de côté positionné sur le support en téflon.

Les résultats de la modélisation du chauffage du cube de SiC de 3cm de côté ont été confrontés aux tests expérimentaux. En comparant les profils de puissance absorbée et de température (figure III-21), nous observons qu'au début du chauffage, il y a une très légère différence entre la puissance dissipée dans le cube affichée expérimentalement et celle déduite par la modélisation. Ceci peut être dû à l'erreur expérimentale dans les mesures de température et de puissance, ainsi qu'à la détermination de la distance du court-circuit par rapport à l'objet à chauffer. Il est également important de noter que le profil du champ électrique, dans les tests expérimentaux, peut être légèrement affecté par la présence des outils de mesure, tel que les capteurs de température, ou les résidus de soudure ou autre impuretés dans le guide d'onde. Sans oublier également les impuretés présentes dans le téflon (précision des valeurs de permittivité) qui peuvent influencer la distribution globale du champ dans l'applicateur.

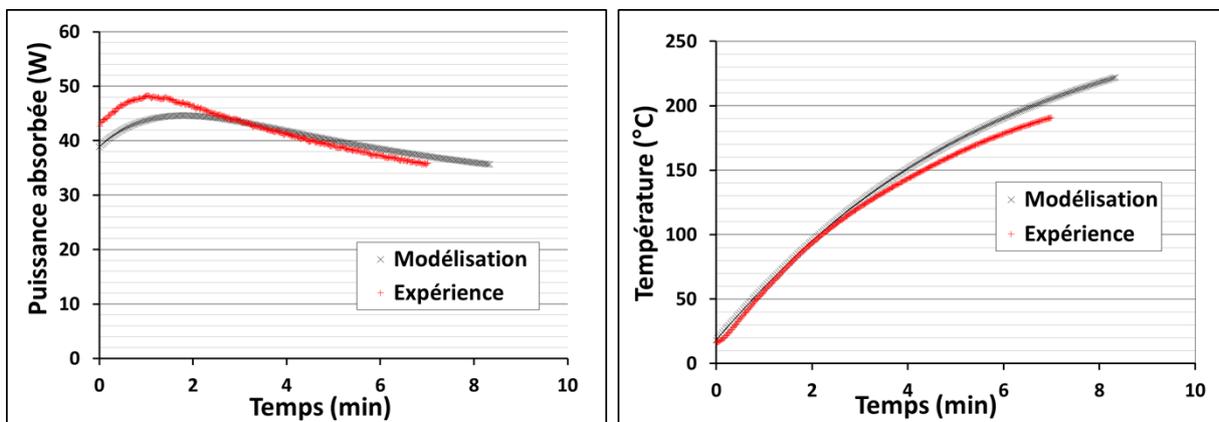


Figure III-21. Comparaison des résultats obtenus par modélisation et par les expériences du chauffage du cube de SiC BOOSTEC ® de 3 cm de côté. Puissance incidente = 50W.

D'autre part, l'écart de température obtenu entre les simulations et les expériences, est relativement faible, (moins de 5 %), et peut être est dû également à une mauvaise estimation de h_w . Dans notre cas, nous avons pris un h_w constant, alors qu'il faut rappeler que h_w est variable et dépend de la température. Pour déterminer h_w , nous avons, dans un premier temps, appliqué les équations de la convection naturelle au cube de SiC. Ce sont des corrélations reliant le nombre de Nusselt aux nombre de Reynolds et Prandtl pour une surface chaude en contact avec l'air (Churchill and Chu, 1975). L'expression de h_w obtenue a été ensuite insérée dans le modèle. Les premières simulations ont montré que le h_w calculé avec les corrélations de la convection naturelle sous-estime les pertes thermiques réelles du cube de SiC et n'est pas suffisamment élevé pour les représenter. Une estimation correcte de h_w peut être faite à partir d'un certain nombre de tests expérimentaux et par l'établissement d'un bilan énergétique précis et rigoureux. Pour ne pas s'engager dans des calculs qui au final apporteraient peu d'amélioration à nos simulations, nous avons donc par la suite décidé d'assumer cet écart, sachant que nous connaissons son origine. Compte tenu des possibles incertitudes des capteurs expérimentaux et de la précision des paramètres utilisés dans le modèle (accumulation des incertitudes), nous pouvons conclure que le modèle est bien validé expérimentalement. Le modèle réalisé est bien représentatif du comportement de chauffage d'objets en SiC BOOSTEC® sous micro-ondes. Cette étude a permis également de valider les valeurs de permittivité du SiC mesurées dans le chapitre II.

III.5 Interactions micro-ondes/SiC/fluides

III.5.1 Tests expérimentaux

L'objectif principal de cette partie est l'observation du comportement de certains solvants dans un réacteur batch en SiC chauffé par micro-ondes, et la détermination des paramètres susceptibles d'influencer la conversion énergétique dans ce système. Nous avons procédé à des expériences de chauffage sous micro-ondes de trois solvants, de nature diélectrique différente (eau, toluène et éthanol), dans des creusets en SiC de différents diamètres et épaisseurs. Les expériences consistent en la mesure et l'enregistrement de la puissance absorbée par le réacteur (SiC+fluide) et de la température locale du fluide au cours de l'échauffement. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la figure III-1. Pour mener ces tests, nous disposons de creusets en SiC de 43 mm de hauteur, de différents diamètres externes (10, 15, 30 et 48 mm) et d'épaisseurs (1, 3 et 5 mm). Le creuset est maintenu au centre de l'applicateur monomode en le posant sur un support en téflon (figure III-22). Le capteur de température est fixé, de manière

à mesurer localement la température du fluide, au centre de la section du creuset. Il est plongé dans le fluide à une profondeur d'environ 1,2 cm.



Figure III-22. À gauche, creusets en SiC et leur support en téflon. A droite, schéma montrant le positionnement du capteur de température.

		← épaisseur →		
Diamètre		1 mm	3 mm	5 mm
Taux de vide (%)				
D10mm		64	16	/
D15mm		/	36	11
D30mm		87	64	44
D48mm		92	76	63

Tableau III-3. Taux de vide (volumique) pour chaque creuset de SiC BOOSTEC®.

Dans toutes les manipulations expérimentales, le creuset (non-fermé) est totalement rempli avec le fluide et est à pression atmosphérique. Le tableau III-3 illustre le taux volumique du fluide par rapport au SiC. Le chauffage est arrêté avant d'atteindre la température d'ébullition du solvant utilisé. Chaque expérience est réitérée au minimum trois fois afin de s'assurer de la répétabilité des résultats (< 5 %). Le court-circuit est réglé de manière à avoir un maximum de puissance absorbée. Il est important de rappeler les caractéristiques physiques et thermiques des solvants utilisés (tableau III-4).

Solvant	Eau	Ethanol	Toluène
Température d'ébullition (°C)	100	78	110
Capacité calorifique (KJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹) à 20 °C	4,18	2,46	1,5
Masse volumique (kg.m ⁻³)	1000	789	880
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) à 25°C	0,607	0,169	0,131
Permittivité relative (-) à 18°C	78-j*11	5,8-j*53	2,4-j*0,03

Tableau III-4. Caractéristiques physiques des solvants utilisés lors de cette étude (Dean, 1990).

Pour chaque expérience, l'analyse de la montée en température doit prendre en compte le profil de la puissance globale absorbée lui correspondant. Nous observons que les profils de puissance et de température diffèrent en fonction du solvant, le diamètre et l'épaisseur des creusets. Les résultats enregistrés pour un creuset de 30 mm de diamètre externe et 3 mm d'épaisseur (taux de vide de 64 %) sont illustrés dans la figure III-23. Le profil de puissance dans le cas de l'éthanol est le plus élevé (environ 90 % de la puissance émise). Il est également constant au cours du temps, ce qui explique la montée linéaire en température. Cela est dû au fait que les permittivités de l'éthanol et du SiC varient peu entre 20 °C et 50 °C. En revanche pour l'eau, la puissance absorbée semble diminuer avec la température. En regardant de plus près, nous constatons que dans cet intervalle de température (20 °C et 80 °C), la permittivité de l'eau décroît contrairement à celle du SiC (Voir partie II-1.1). De même pour le toluène, le profil de la puissance absorbée peut refléter l'augmentation de la permittivité du SiC avec la température, sachant que celle du toluène reste constante. Les expériences permettent de mesurer uniquement la puissance globale absorbée par l'ensemble SiC+fluide (tableau III-5). Pour un creuset SiC donné, nous observons que la puissance absorbée par le système (SiC et fluide) varie selon la nature du fluide à chauffer, impliquant un profil du champ électrique différent dans chaque cas. Ce qui nous mène à conclure que le champ électromagnétique n'interagit pas seulement avec le SiC, mais avec les deux milieux, SiC et fluide. C'est une preuve que la nature diélectrique du fluide intervient dans le chauffage micro-ondes de l'ensemble, même à faible taux volumique (de 10 %).

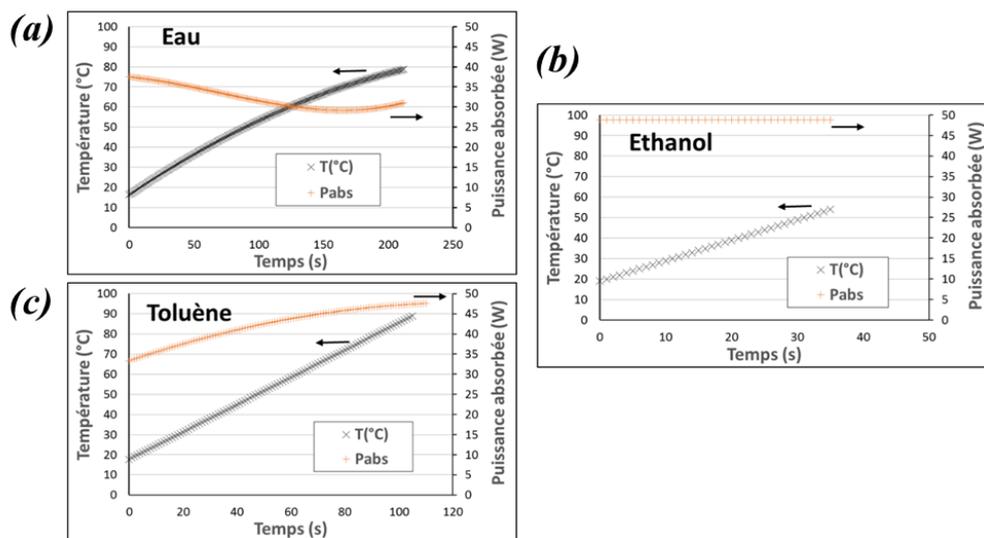


Figure III-23. Évolution de la température du fluide et de la puissance absorbée au cours du chauffage avec une puissance micro-ondes incidente de 55 W dans un creuset en SiC de 3 mm d'épaisseur et 30 mm de diamètre externe. (a) L'eau, (b) l'éthanol et (c) toluène.

		← épaisseur →		
		1 mm	3 mm	5 mm
Diamètre ↑	Eau			
	D10mm	20-15W	20-25W	/
	D15mm	/	38W-30W	40W
	D30mm	43W-28W	38W-30W	45W
	D48mm	22W-10W	20W	30W

		← épaisseur →		
		1 mm	3 mm	5 mm
Diamètre ↑	Ethanol			
	D10mm	20W	21W-26W	/
	D15mm	/	27W-33W	25W-30W
	D30mm	50W	50W	47W
	D48mm	38W-34W	35W-32W	32W

		← épaisseur →		
		1 mm	3 mm	5 mm
Diamètre ↑	Toluène			
	D10mm	10W	18-28W	/
	D15mm	/	18W-32W	25W-42W
	D30mm	20W-40W	35W-50W	47W
	D48mm	15W-22W	17W-22W	22W

Tableau III-5. Evolution de la puissance absorbée par l'ensemble creuset en SiC+fluide en fonction de la taille du creuset.

Pour résumer, les profils de température sont une conséquence directe des propriétés physiques de la matière, ainsi que de la puissance absorbée. Le profil de cette dernière va dépendre de la distribution du champ électromagnétique, qui dépend lui-même des propriétés diélectriques du milieu. Pour les rapports massiques SiC/fluide étudiés nous constatons que la nature diélectrique du milieu réactionnel influe considérablement sur le chauffage de l'ensemble. Toutefois, en regroupant les données de la puissance absorbée (tableau III-5) enregistrées au cours des expériences, nous avons constaté la présence d'un optimum. Le creuset de 30 mm de diamètre extérieur, quelle que soit son épaisseur, donne les valeurs de puissance les plus hautes. Cette tendance est valable pour les trois fluides étudiés. En première analyse, nous avançons l'hypothèse de présence d'une résonance dimensionnelle pour ce système autour d'un diamètre de 30 mm, représentant une distribution optimale du champ électrique autour de ce creuset.

L'échauffement des trois fluides étudiés dans 3 creusets SiC de différents diamètres (10 mm, 30 mm et 48 mm) avec une puissance micro-ondes incidente de 55 W est représenté dans le graphique ci-dessous (figure III-24). La puissance dissipée par l'ensemble SiC+fluide correspondante à chaque cas est enregistrée dans le tableau III-5.

La comparaison de ces résultats expérimentaux n'est pas une chose facile, compte tenu que les variables sont multiples et sont nombreuses par rapport au peu de données enregistrées. En effet, d'un côté, la masse du SiC et du fluide varie avec la variation du diamètre ou de l'épaisseur du creuset. De l'autre côté, nous observons que la puissance absorbée par l'ensemble est différente pour chaque fluide et chaque creuset SiC. Tout cela rend les comparaisons très laborieuses entre les différents cas.

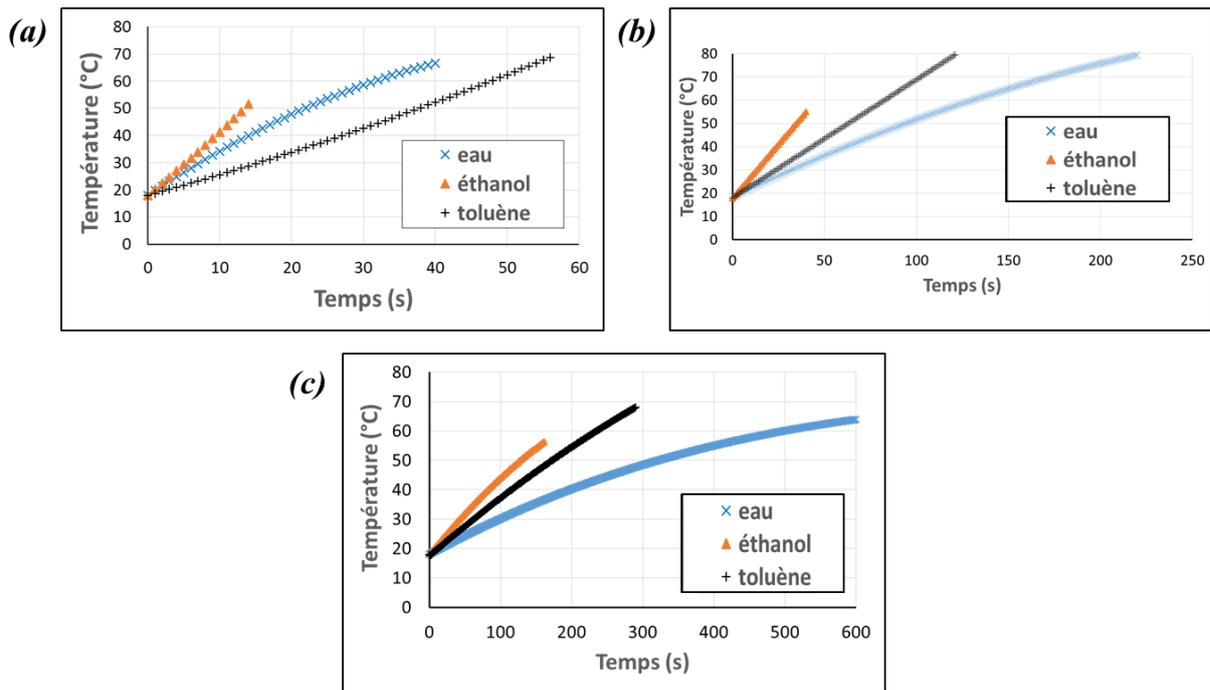


Figure III-24. Évolution de la température du fluide au cours de chauffage avec une puissance micro-ondes incidente de 55 W dans des creusets en SiC de 1 mm d'épaisseur et diamètres externes de : (a) 10 mm, (b) 30 mm et (c) 48 mm.

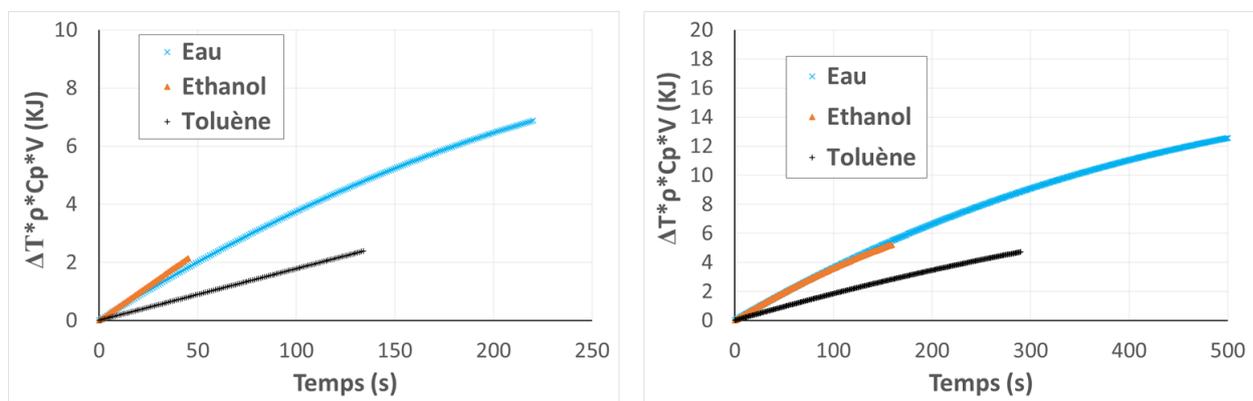


Figure III-25. Energie nécessaire au fluide pour sa montée en température tel que montré par les figures III-24 (b) et (c), pour le cas des creusets de 1 mm d'épaisseur et 30 mm (à gauche) et 48 mm (à droite) de diamètre, respectivement. Puissance micro-ondes incidente de 55 W.

Étant donné que les propriétés thermodynamiques des trois fluides étudiés sont différentes, nous avons alors décidé de tracer la montée en température du fluide (ΔT) multipliée par sa capacité calorifique, sa masse volumique et par son volume. Les résultats obtenus pour les creusets de SiC de 30 mm et 48 mm avec 1 mm d'épaisseur chacun sont présentés dans la figure III-25. Ils représentent l'énergie qui a été nécessaire à ce fluide pour s'échauffer. Il est clair que l'énergie prise par chaque fluide est différente pour un même creuset de SiC.

Prenons le cas du creuset en SiC de 10 mm de diamètre extérieur et 3 mm d'épaisseur, qui est caractérisé par un taux de vide de 16 %. Les profils enregistrés de la puissance absorbée totale sont quasi-similaires pour les trois fluides étudiés (figure III-26). Ces profils montrent une faible augmentation de la puissance avec la température, quel que soit le fluide. Si on considère que cette puissance électromagnétique est exclusivement absorbée par SiC, alors le fluide ne sera chauffé que par transfert thermique depuis les parois chaudes du SiC. En supposant que les pertes thermiques sont semblables dans chaque cas, nous aurons alors le même flux de chaleur transmis au fluide. La montée en température du fluide dépendra alors du terme d'accumulation dans le fluide qui à son tour dépend de la masse volumique et de la capacité calorifique massique de ce dernier.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_f}{(\rho V C_p)_{\text{fluide}}} \quad \text{Eq. III-23}$$

Q_f (W) est le flux thermique depuis le SiC vers le fluide. V , C_p et ρ sont respectivement le volume (m^3), la capacité calorifique massique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}). Il est important de savoir que :

$$(\rho \cdot C_p)_{\text{eau}} = 2,15 (\rho \cdot C_p)_{\text{ethanol}} = 3,16 (\rho \cdot C_p)_{\text{toluène}} \quad \text{Eq. III-24}$$

Dans des conditions d'échauffement du fluide par transfert thermique depuis les parois du creuset SiC, le toluène sera le fluide qui chauffera le plus rapidement à une température plus élevée, suivie par l'éthanol et puis de loin l'eau. Cependant, les résultats expérimentaux de montées en température des trois fluides, et qui sont représentés dans la figure III-26, montrent tout autre chose. Le toluène, avec une courbe légèrement convexe, représente une courbe typique de chauffage par conduction. Toutefois, pour l'eau et l'éthanol, nous observons une montée en température linéaire et quasi similaire dans les deux cas. Ces valeurs sont légèrement au-dessus de celles obtenues avec le toluène. Ceci réfute complètement l'hypothèse que les trois fluides s'échauffent uniquement par transfert thermique depuis le SiC.

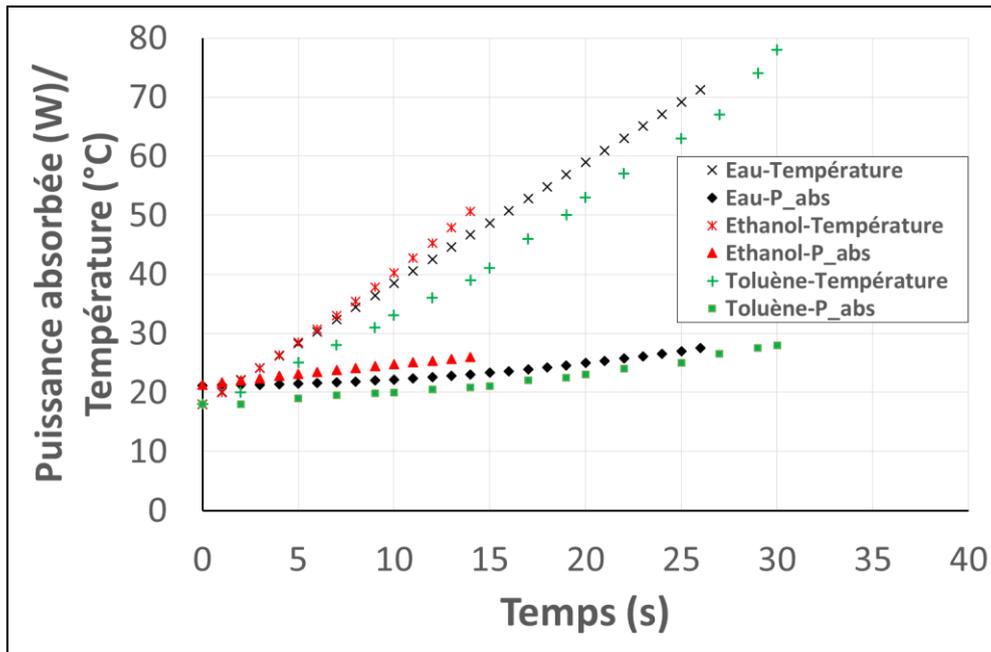


Figure III-26. Profils expérimentaux de la puissance absorbée totale et de la température dans le fluide (eau, éthanol ou toluène) lors du chauffage d'un creuset en SiC BOOSTEC® de 10 mm de diamètre extérieur et 3 mm d'épaisseur. Puissance incidente = 55 W.

Rappelons que l'eau et l'éthanol sont des milieux bons absorbants de l'énergie électromagnétique, contrairement au toluène qui est un milieu quasi-transparent aux ondes. Par conséquent, nous pouvons déduire que le chauffage du fluide s'effectue de deux façons : principalement par transfert thermique depuis le SiC, mais également par un chauffage micro-ondes direct pour les fluides diélectriques tel que l'eau et l'éthanol. Cela est totalement validé par ces tests expérimentaux, qui ont permis d'observer les interactions entre les micro-ondes, le SiC et les fluides de différente nature diélectrique. Cependant et afin de mieux comprendre la nature de ces interactions, nous avons procédé à des simulations. Ces dernières vont nous permettre d'obtenir plus de données, telles que la puissance électromagnétique dissipée dans le SiC et dans le fluide respectivement.

III.5.2 Simulation du chauffage micro-ondes de creusets cylindriques remplis d'un fluide stagnant

En utilisant le modèle défini dans la partie III-2.1, nous avons procédé à la simulation du chauffage micro-ondes de creusets en SiC de différents diamètres et épaisseurs comparables à ceux utilisés expérimentalement. Deux fluides ont été simulés, l'eau et l'éthanol. La géométrie et la position du creuset et celle du support sont identiques à l'expérimental (figure III-27).

La permittivité relative du téflon est fixée à $2.1-0.001*j$ (Ghodgaonkar et al., 1990; Deshpande et al., 1997; Santra and Limaye, 2005). La longueur du guide utilisée pour la simulation est de 29 cm ce qui correspond à une longueur du piston dans la partie précédente de 11 cm. A la surface (SiC et fluide) en contact avec l'air environnant, des pertes thermique par rayonnement (émissivité du SiC égale à 0,7) et par convection sont considérées. Pour le coefficient de transfert par convection h_w nous avons imposé une valeur constante de $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

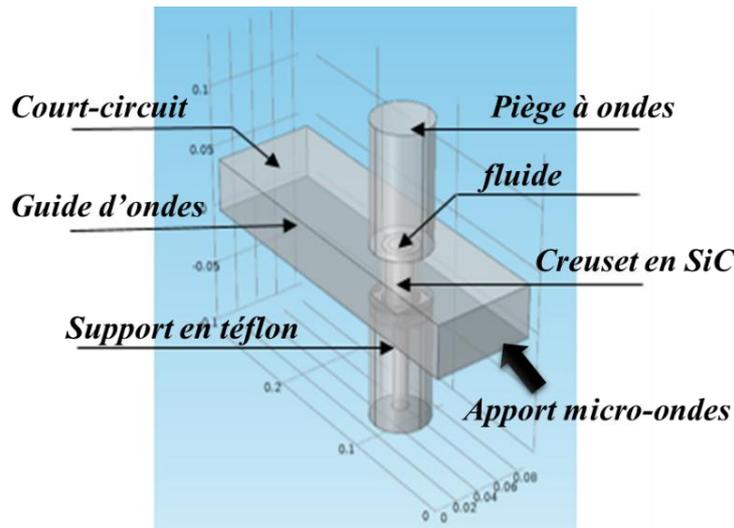


Figure III-27. Schéma de la géométrie modélisée du système à étudier.

La majorité des propriétés physiques des fluides (telles que la masse volumique, la conductivité thermique et la capacité calorifique) sont dans la base de données COMSOL en fonction de la température et nous avons choisi de les utiliser. Le reste, telles que les propriétés diélectriques et magnétiques, est défini par nous-même (voir chapitre II). Puisque qu'il s'agit de l'échauffement d'un fluide stagnant, il est impératif de prendre en considération les mouvements convectifs naturels dans le fluide. Le mouvement dans le fluide est dû aux gradients de température dans le fluide qui génèrent un gradient vertical de la masse volumique. Donc le fluide est soumis à la force volumique de son poids et $F = -\rho g \text{ (N.m}^{-3}\text{)}$ de l'équation Eq.III-12 n'est pas négligée.

La figure III-28 représente les résultats de la simulation de l'échauffement d'un creuset en SiC BOOSTEC ® rempli d'eau, selon une coupe dans le plan yz, avec et sans les mouvements convectifs dans le fluide. On constate que si nous négligeons les mouvements convectifs du fluide, nous obtenons un gradient de température local important où la température au centre du fluide est bien plus élevée. Le phénomène de conduction de la chaleur depuis le creuset en SiC vers le support en téflon peut également être aperçu.

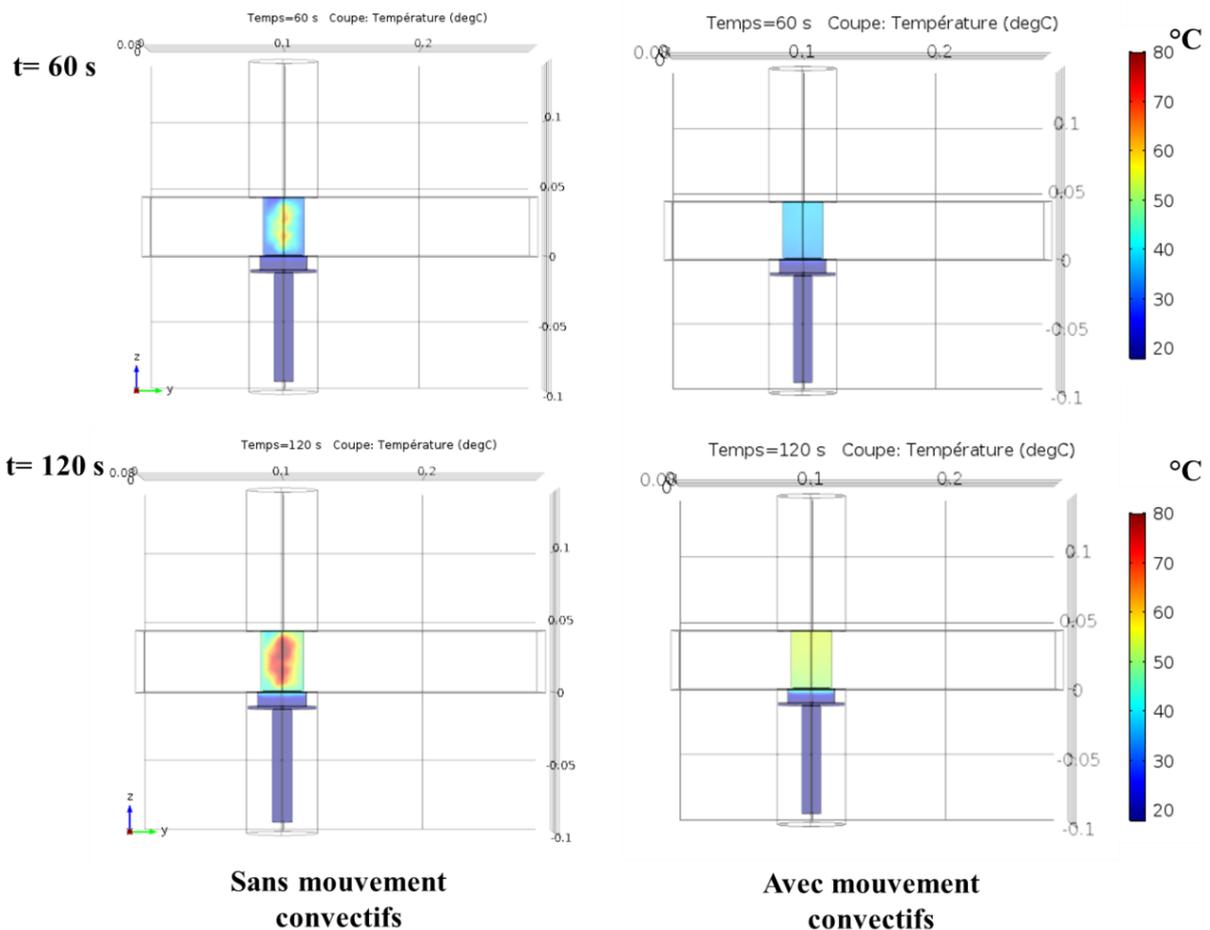


Figure III-28. Profil de température, selon une coupe dans le plan yz, d'un creuset en SiC BOOSTEC ® rempli d'eau de 30 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur.

La convection naturelle dans les fluides est un facteur important à prendre en compte lors des modélisations en milieu stagnant. Cela entraînera des simulations plus fiables et plus proches de la réalité d'échauffement du système étudié.

La figure III-29 illustre les profils de puissance calculés lors de l'échauffement d'un creuset en SiC de 10 mm de diamètre externe et 3 mm d'épaisseur rempli par de l'eau ou de l'éthanol. Grâce à la simulation, nous pouvons calculer séparément la puissance électromagnétique dissipée dans le volume de SiC et celle dans le fluide. Elles dévoilent qu'effectivement le fluide (eau ou éthanol) absorbe une partie de la puissance électromagnétique. De ce fait, en plus d'être chauffé par transfert thermique depuis le SiC, le fluide s'échauffe directement par micro-ondes. Nous constatons que la puissance absorbée par l'eau diminue au cours du chauffage, pour une variation de température entre 18 °C et 70 °C, contrairement à l'éthanol pour lequel la puissance reste constante pour une température entre 18 °C et 40 °C. Cela est cohérent avec la variation des propriétés diélectriques de l'eau et de l'éthanol avec la température (voir section II.1.1).

La puissance absorbée par le fluide est directement liée au profil du champ électrique dans celui-ci et au facteur de perte du fluide. Pour rappel, ϵ_r'' de l'eau est relativement élevée de 12 à 20 °C, mais diminue considérablement avec la température. A l'inverse, l'éthanol possède un ϵ_r'' moyen (6,2 à 20 °C) peu variable avec la température, pour des mesures effectuées jusqu'à 60 °C.

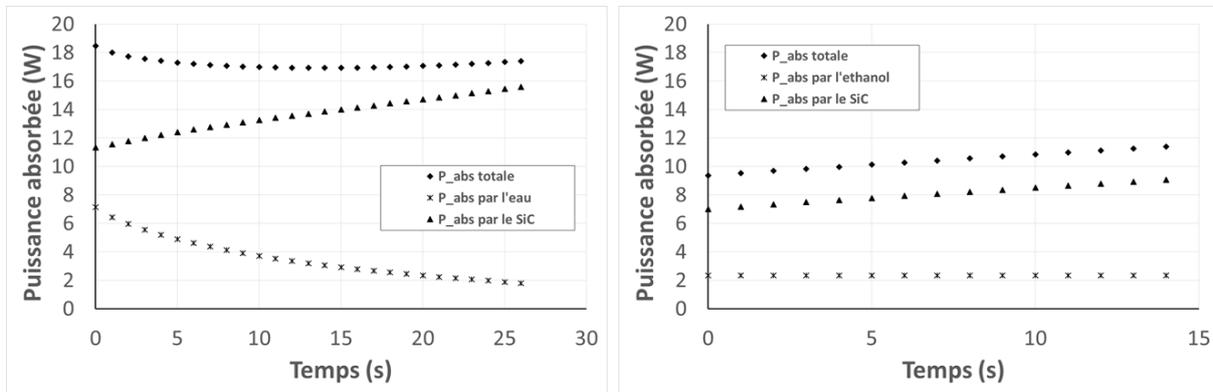


Figure III-29. Profils modélisés de la puissance absorbée totale, par le fluide et par le SiC, dans le cas du chauffage d'un creuset de 10 mm de diamètre externe et 3 mm d'épaisseur (un taux de vide de 16 %) rempli avec de l'eau (à gauche) ou l'éthanol (à droite). Longueur du guide d'onde 29 cm. Puissance incidente 50 W.

La puissance absorbée totale est faible (entre 20 % et 40 % de P_{inc}), car dans ces deux cas la position du court-circuit par rapport au creuset n'a pas été optimisée. Il existe un optimum pour la position du court-circuit différent pour chaque creuset ayant un volume précis et contenant un fluide défini. L'intérêt majeur de ces simulations est de connaître l'apport du fluide dans le chauffage de l'ensemble du système. Ces travaux ont permis de mettre en avant qu'effectivement la nature diélectrique du milieu réactionnel influence le chauffage micro-ondes dans le réacteur en SiC. Tout ceci est en concordance avec les bases de l'électromagnétisme. La proportion de la puissance micro-ondes dissipée dans le fluide et dans le SiC dépendra des propriétés diélectriques de chacun et de leur taux volumique dans le système étudié. Plus le taux volumique du fluide est faible, plus le pourcentage de la puissance absorbée par le fluide lui-même est faible. D'un autre côté, la permittivité des fluides étudiés a tendance à décroître avec la température, réduisant ainsi la quantité d'énergie dissipée par le fluide à haute température. En revanche, la permittivité du SiC augmente fortement avec la température, ce qui fait qu'à des températures élevées, c'est le carbure de silicium qui dissipe majoritairement l'énergie électromagnétique.

Rappelons que l'objectif de cette thèse est la conception d'un réacteur à écoulement continu, avec des tubes de faibles dimensions, afin d'augmenter le rapport surface/volume et promouvoir les échanges de chaleur entre le SiC et le milieu réactionnel. Le taux volumique du fluide dans les creusets SiC étudiés est grand comparé à ce qui est envisagé pour le réacteur. Par conséquent, nous avons décidé de simuler le chauffage par micro-ondes d'autres géométries proches de celles d'un réacteur continu en SiC avec des tubes de faibles diamètres.

III.5.3 Simulation de chauffage de réacteurs en SiC avec différentes géométries

Basé sur les résultats des simulations précédentes, nous avons imaginé des géométries de « réacteurs » afin d'étudier au mieux le comportement du SiC, l'une parallélépipédique, l'autre cylindrique, occupant toute la hauteur du guide d'onde. Le chauffage micro-ondes d'un réacteur parallélépipédique en SiC BOOSTEC® de 30 mm * 30 mm * 43,18 mm dans l'applicateur monomode a été modélisé. Le modèle est défini dans la partie III.2.1

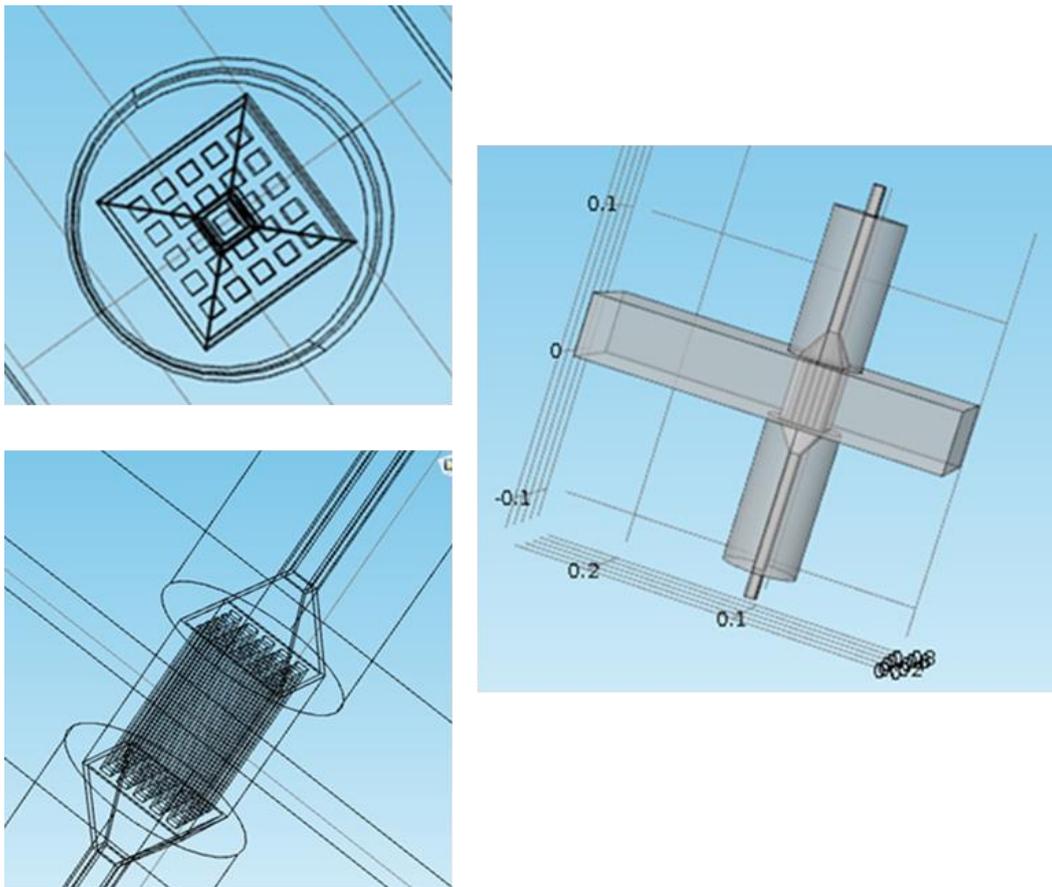


Figure III-30. Géométrie et positionnement du réacteur parallélépipédique en SiC BOOSTEC® dans l'applicateur.

Le réacteur renferme 25 canaux de section rectangulaire de 3 mm * 3 mm et 43,18 mm de longueur. Les centres des canaux sont séparés de 5 mm, soit 2 mm entre chaque paroi. Le taux de vide dans le réacteur est estimé à 25 %. Comme le montre la figure III-30, le réacteur est surmonté d'un distributeur pyramidal en SiC de 75 mm de côté externe et 2 mm d'épaisseur. L'autre partie du distributeur est connecté à un tube creux parallélépipédique, également en SiC, qui émerge du guide d'ondes et dans lequel les connexions du réacteur pourraient être fixés. La longueur du piston a été fixée initialement à 25 cm. Nous avons supposé lors de cette modélisation que le réacteur est totalement isolé thermiquement. Le chauffage dure pendant 120 s à une puissance micro-ondes de 50 W.

La distribution du champ électrique (à $t = 120$ s de chauffage), selon une coupe dans le plan yz, dans le guide d'ondes en présence du réacteur parallélépipédique vide (rempli d'air) est présentée dans la figure III-31-a. Nous observons que le champ électrique est centré sur le réacteur et qu'il y a peu de propagation du champ dans les pièges à ondes. Aucune fuite d'ondes à l'extérieure n'est prédite par la simulation. On remarque également l'existence d'une disparité dans les valeurs de la norme du champ au niveau du SiC et dans les tubes vides, et qui est la conséquence de la différence entre les propriétés diélectriques des deux milieux. Le champ électrique ne subit pas d'atténuation au niveau des tubes vides du réacteur, car le facteur de perte de l'air est nul.

La puissance électromagnétique absorbée par l'ensemble du système, enregistrée au début du chauffage, est de 45,8 W (à $T_{\text{réacteur}} = 18$ °C), ce qui représente plus de 91 % de la puissance émise. Sa valeur augmente très légèrement durant le chauffage due aux variations de la permittivité du SiC avec la température. Après 120 s de chauffage, la puissance absorbée est évaluée à 47,1 W et la température moyenne de la partie du réacteur SiC qui est positionné au niveau de l'applicateur est égale à 90 °C. Plus de 95 % de la puissance dissipée dans le réacteur est prise par la tranche positionnée au niveau de l'applicateur, puisque c'est la partie du réacteur qui est contact direct avec les ondes électromagnétiques. Malgré la faible puissance incidente de 50 W, la température atteinte dans cette partie est assez élevée (figure III-31-b). Nous calculons une température de plus de 90 °C, en 120 s. Le distributeur et le tube parallélépipédique se situent hors de l'applicateur dans une zone où il y a très peu de champ, expliquant ainsi la faible puissance enregistrée dans ces parties. De ce fait, le chauffage dans ces zones se fait par conduction thermique depuis la partie centrale du réacteur, expliquant ainsi la différence de température observée (d'environ 50 °C).

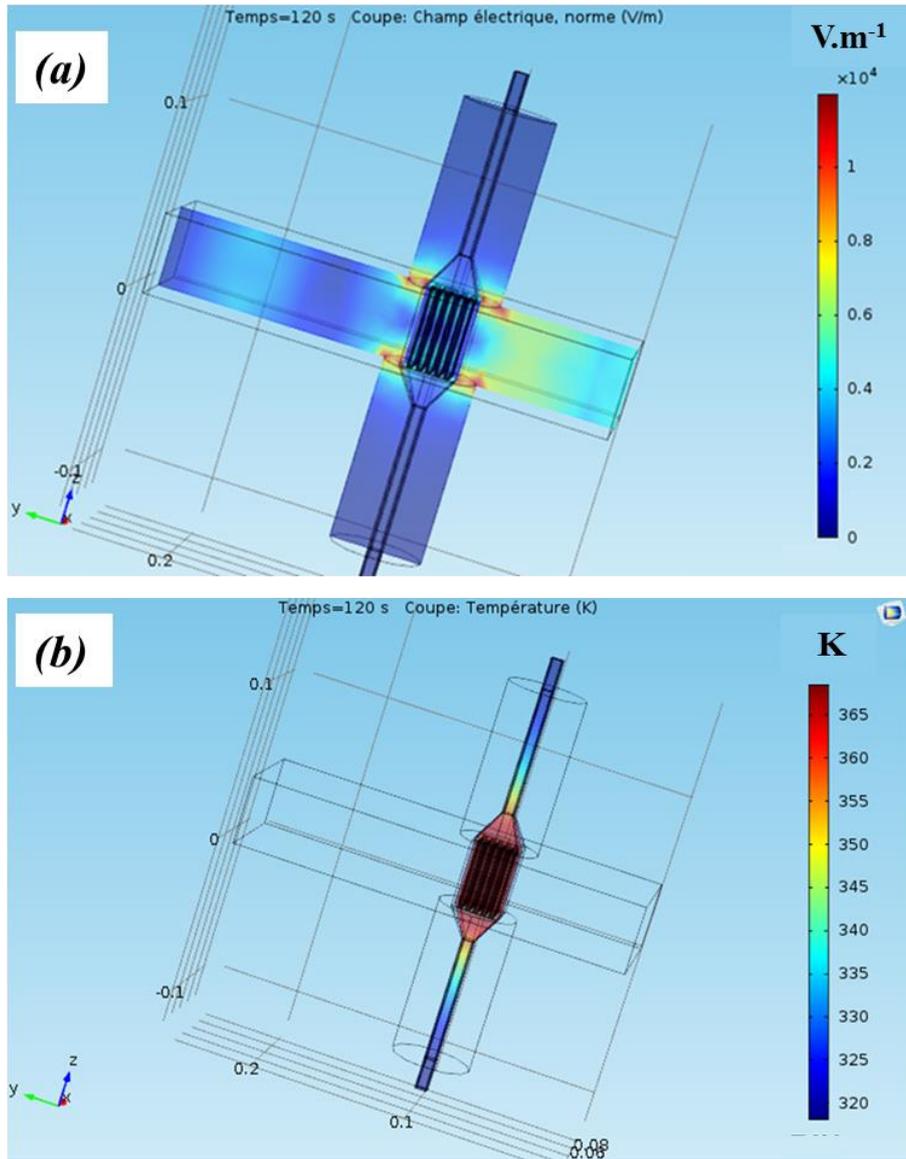


Figure III-31. a) Distribution du champ électrique dans le guide d'ondes et b) profil de la température, selon une coupe dans le plan yz du réacteur parallélépipédique SiC rempli d'air après 120 s de chauffage. Puissance incidente = 50 W.

La même simulation que précédemment a été réalisée, mais cette fois-ci en remplissant le réacteur d'eau stagnante (figure III-32). Nous remarquons que dans ce cas le champ électrique est présent dans les tubes parallélépipédiques remplis d'eau, situés au niveau des deux pièges à ondes. Ce tube en SiC rempli d'eau est devenu semblable à une antenne permettant aux ondes de se propager. C'est un aspect auquel nous devons faire attention car les fuites et l'exposition humaine aux ondes électromagnétique sont réglementées (Section I-2-2). La puissance absorbée totale de l'ensemble varie peu, de 44,2 W à $t = 0$ s (18 °C) à 43,9 W à $t = 120$ s (50 °C) de chauffage à 50 W. La puissance globale dissipée dans l'ensemble du réacteur dans le cas où le réacteur est rempli d'eau est plus faible que celle obtenue quand le réacteur été rempli d'air.

Ceci montre encore une fois l'influence de la nature diélectrique du fluide contenu dans le réacteur malgré le faible diamètre des tubes. 65 % de la puissance absorbée totale par le réacteur l'a été par l'eau. La puissance absorbée par le fluide est prédominante, car l'eau possède un facteur de perte (ϵ_r'') élevé, et car la fraction volumique du fluide dans le réacteur est importante (25 %). La puissance dissipée par le SiC de la partie centrale du réacteur est de 29 % de la puissance absorbée totale par le système. Le réacteur s'échauffe de manière assez homogène dans la zone d'irradiation et atteint une température d'environ 54 °C, après un chauffage de 120 s avec 50 W de puissance incidente. Il n'y a pas d'écart majeur entre la température du SiC et celle de l'eau dans les canaux. Seules deux zones chaudes semblent être présentes dans les distributeurs pyramidaux, dû à une présence importante du champ électrique en ces endroits.

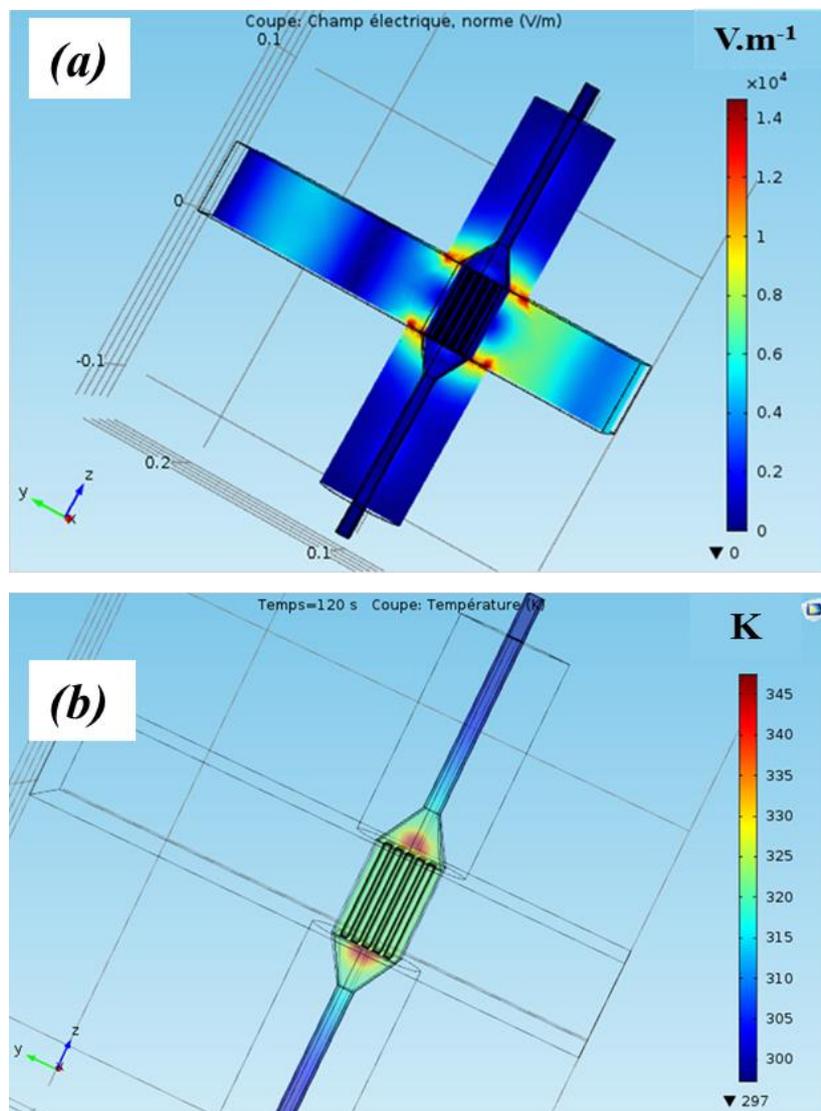


Figure III-32. a) Distribution du champ électrique et b) profil de la température, selon une coupe dans le plan yz du réacteur parallélépipédique SiC rempli d'eau après 120 s de chauffage. Puissance incidente = 50 W.

De façon similaire, le chauffage micro-ondes d'un réacteur cylindrique en SiC de 3 cm de diamètre 4,318 cm de hauteur a été simulé. Il contient 12 canaux cylindriques de 5 mm diamètre et de 4,318 cm de hauteur (figure III-33). Le taux de vide dans le réacteur est de 8,3 %, ce qui est le tiers du celui du réacteur parallélépipédique. Deux distributeurs coniques en SiC, reliés à des tubes cylindriques, sont raccordés au réacteur. Les mêmes conclusions que le réacteur parallélépipédique sont tirées. Il n'y a pas d'influence significative notable à ce stade entre une géométrie parallélépipédique ou cylindrique. Cependant tous ces résultats renforcent le fait que la nature diélectrique du milieu réactionnel a une influence non négligeable sur le chauffage micro-ondes de l'ensemble du réacteur.

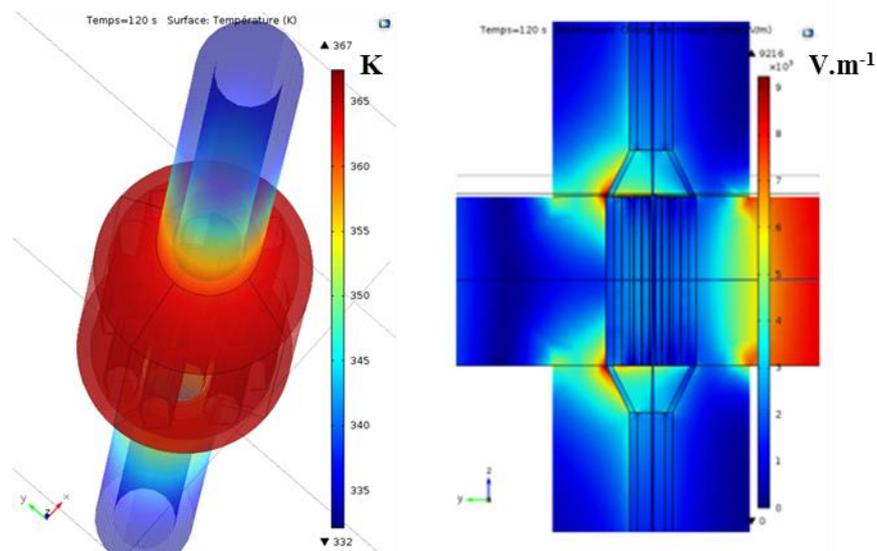


Figure III-33. Réacteur cylindrique en SiC BOOSTEC® rempli d'air : Distribution du champ électrique (gauche) et de la température au bout de 120 s (droite). Puissance incidente = 50 W.

III.6 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons développé et validé expérimentalement un modèle de chauffage par micro-ondes de réacteurs en SiC dans un applicateur monomode à ondes stationnaires. Cette modélisation combine l'électromagnétisme avec la génération et le transfert de chaleur. Grâce à la simulation, nous avons pu prédire, étudier et optimiser de nombreux paramètres auxquels on ne peut pas forcément accéder de manière expérimentale. Cela nous a permis d'obtenir des données sur la distribution du champ électrique, les contributions du SiC et du fluide dans le chauffage et le profil de température à n'importe quel point du réacteur. Ce travail a mis en évidence la nature de l'interaction qui existe entre les micro-ondes et un réacteur en carbure de silicium contenant un milieu réactionnel caractérisé par des propriétés diélectriques bien définies.

Ces travaux ont permis de démontrer que les deux formes, cylindrique ou parallélépipédique, du réacteur en SiC BOOSTEC® se comportent de manière similaire dans un applicateur monomode à ondes stationnaire (de section rectangulaire). Ainsi, une forme plate ou arrondie n'a pas d'influence sur le profil du champ électrique.

Dans ce type d'applicateur, le volume occupé par le réacteur à chauffer affecte la distribution du champ électrique dans le guide d'onde, lui-même impactant la puissance absorbée. Il est préférable que le réacteur occupe toute la hauteur du guide d'onde, la dimension qui est parallèle au vecteur champ. Cette démarche a également mis en évidence la manière dont la position du court-circuit affecte la distribution du champ électromagnétique et la nécessité de concevoir un applicateur permettant le réglage de la position de l'objet par rapport au champ. Par la suite, nous avons confirmé que la nature diélectrique du milieu réactionnel a effectivement une influence sur la distribution du champ électrique et le chauffage de l'ensemble réacteur/fluide, même pour un ratio volumique de 1/10. Cette influence est dépendante de la proportion volumique fluide/SiC et doit impérativement être prise en considération. Toutefois, le carbure de silicium a permis de chauffer efficacement différents milieux réactionnels de différente nature diélectrique, même très peu absorbants tel que le toluène. Pour un fluide bon absorbant des ondes, en plus de l'échauffement de celui-ci par transfert thermique depuis le SiC, il s'échauffe en dissipant par lui-même une partie de l'énergie électromagnétique. L'élévation de la température dans le fluide va naturellement dépendre de ses propriétés thermodynamiques. Ce travail a permis de souligner la spécificité du chauffage micro-onde et de mettre en avant les paramètres influant sur le chauffage d'un système SiC/fluide, notamment la géométrie de l'applicateur et de la charge à chauffer, ainsi que la nature du fluide. Cependant il est essentiel de l'associer aux phénomènes de transferts de chaleur, d'où la nécessité de prendre en compte la géométrie du réacteur. L'étape suivante est la conception d'un premier prototype de réacteur micro-ondes en SiC à écoulement continu. Ce réacteur sera également caractérisé thermiquement et tester chimiquement afin de mieux cibler notre étude et prendre conscience des limitations auxquelles on devrait faire face avec un tel réacteur. Cette étude va permettre de déterminer et de cibler toutes les futures pistes d'optimisation de ce prototype.

Chapitre IV. Conception et mise en œuvre d'un réacteur prototype

Comme illustré préalablement dans le chapitre III, l'aspect géométrique influe fortement le chauffage micro-ondes en conditionnant la création de la chaleur et les transferts thermiques. Le but de ce chapitre est la conception et la caractérisation d'un prototype de réacteur continu en SiC permettant la mise en œuvre de toutes réactions chimiques à des températures relativement élevées (de 150 °C à 200 °C) et des temps de séjour de l'ordre de la minute. Ses performances thermiques et sa conversion chimique sont étudiées par modélisation et par des tests expérimentaux. L'influence d'un certain nombre de facteurs sur la distribution du champ électrique et de la température est étudiée, et plus particulièrement la nature, le débit et le taux volumique du fluide, ainsi que l'emplacement du réacteur dans le guide d'onde. La performance du réacteur est également évaluée par une réaction chimique sélectionnée au préalable selon des critères spécifiques.

IV.1 Description du réacteur prototype

Suite aux travaux résumés dans le chapitre III, un système d'adaptation d'impédance est nécessaire pour optimiser l'efficacité énergétique du chauffage micro-ondes. Ainsi, nous avons décidé d'utiliser l'applicateur avec le court-circuit réglable défini dans la partie III.1. Le réacteur SiC a été conçu en collaboration avec la PME MERSEN BOOSTEC. Les dimensions du réacteur ont été sélectionnées en alliant les conditions optimales énoncées dans le chapitre III aux contraintes de fabrication (usinage et frittage) et d'étanchéité, imposées par le fabricant. Un réacteur avec des formes compliquées, tels ceux élaborés dans la section III.3.3, sont difficilement réalisables en raison des limitations techniques. Pour le réacteur, nous avons donc choisi, en accord avec MERSEN BOOSTEC, une forme parallélépipédique simple contenant des canaux de section cylindrique (figure IV-1). Concernant les dimensions du réacteur SiC, nous avons suivi les réflexions suivantes:

- Afin de placer le système d'étanchéité, la hauteur du réacteur a été initialement déterminée de sorte que les orifices d'entrée-sortie soient à l'extérieur du guide d'ondes et en particulier des pièges à ondes, avec une hauteur minimale exigée de 15 cm.
- Dans l'applicateur étudié, un optimum de la répartition du champ électrique dans le SiC a été obtenu pour une dimension d'environ 40 mm dans la direction de l'onde (section III-3.4.b).
- Pour augmenter les échanges thermiques dans le réacteur entre les réactifs et le SiC, des canaux de faibles diamètres sont souhaitables. Cependant, afin d'éviter la présence d'importantes pertes de charge dans le réacteur et d'un temps de séjour trop court, le

diamètre des tubes a été fixé à 5 mm. Par manque de temps et de ressources, la géométrie des canaux de ce premier prototype n'a pu être optimisée du point de vue hydrodynamique.

- La longueur des tubes est maximisée afin d'augmenter le temps de séjour dans le réacteur. Quatre canaux droits et parallèles y sont placés selon la longueur du réacteur ;
- Les contraintes techniques imposent une distance de 2 mm entre chaque paroi.

Le réacteur prototype en SiC conçu mesure donc 42 mm de largeur, 15 mm d'épaisseur et 170 mm de hauteur. Nous avons fait le choix de relier les quatre tubes du réacteur deux à deux, pour avoir au final deux tubes en U de 5 mm de diamètre (figure IV-1). Ainsi, il sera possible de moduler le réacteur, soit en reliant les deux tubes en séries ou en les utilisant en parallèle. La longueur développée totale de chaque tube U est estimée à environ 285 mm. Les arêtes du réacteur ont toutes été chanfreinées. Le réacteur vide pèse environ 0,270 kg. Le taux du vide dans le réacteur est estimé à environ 10,5 %, soit 11,2 ml. Un schéma détaillé du réacteur est présenté en annexe II.

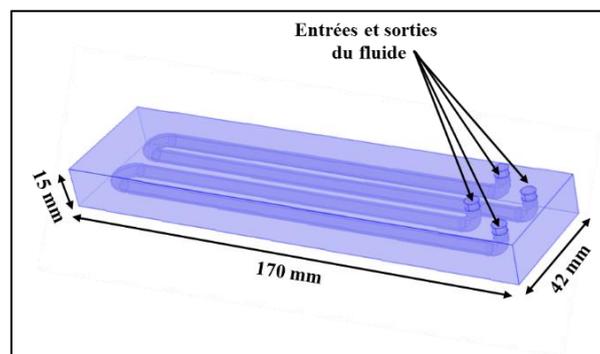


Figure IV-1. Schéma du réacteur prototype en SiC.

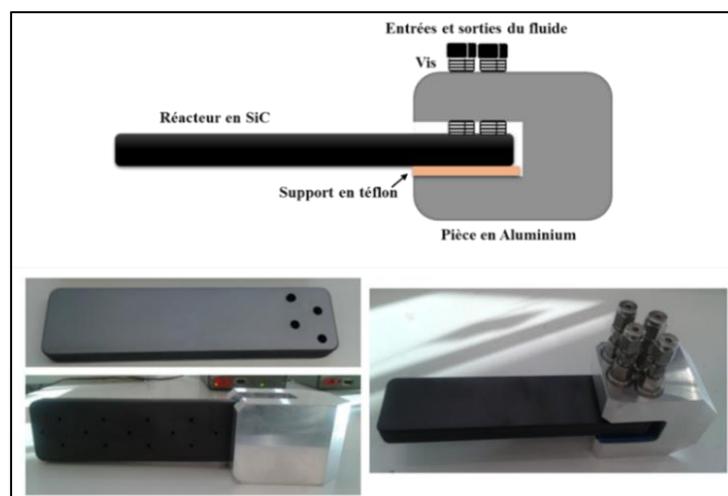


Figure IV-2. Schéma et images du réacteur en SiC avec sa connectique.

Le réacteur a été livré avec la partie connectique faite sur mesure pour assurer l'étanchéité du système (figure IV-2). Un schéma détaillé est présenté dans l'annexe II. Au dos du réacteur SiC, des petits trous de 2 mm de diamètre ont été forés à la surface sur une profondeur de 2 mm, afin de pouvoir y placer un capteur de température. Le réacteur SiC a été testé jusqu'à une pression de 20 bar. Conformément aux conclusions du chapitre II, les surfaces du réacteur ont été rectifiées. Pour vérifier l'homogénéité du comportement diélectrique du réacteur, nous avons procédé à la mesure de sa permittivité relative complexe en six points du réacteur. La méthode de la sonde coaxiale a été utilisée (Voir section II.2.1). Les valeurs de permittivité obtenues en chaque point (Annexe III) ont été très répétables (écart < 1 %). Elles sont quasi-identiques à celles mesurées avec les échantillons SiC BOOSTEC® rectifiés dans le chapitre II. Par conséquent, les équations de la permittivité du SiC en fonction de la température obtenues dans le chapitre II (Eq.II-41 et Eq.II-42) sont valables également pour le prototype de réacteur SiC et seront utilisées dans les futures modélisations.

IV.2 Etude de l'influence de différents facteurs par simulation

Tout d'abord, nous avons voulu caractériser le comportement du réacteur SiC dans l'applicateur micro-ondes d'un point de vue électromagnétique et thermique. Dans cette partie, nous avons étudié par simulation l'effet de la nature du fluide, du volume interne du réacteur (taux volumique du fluide) et de la disposition de celui-ci dans le guide d'onde sur la distribution du champ électromagnétique et sur l'échauffement du réacteur et du fluide. Cette étude nous permet de mettre en avant les atouts et les limites du réacteur prototype.

Le modèle défini dans la section III.2.1 est utilisé. Les conditions aux limites de l'équation du bilan énergétique (Eq.III-7) imposées sont : les températures initiale et ambiante fixées à 16 °C ; aux surfaces du réacteur, le coefficient de perte par convection est de $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et des pertes thermiques ont lieu par rayonnement ($\xi_{SiC} = 0,7$). Une condition de continuité de la température est imposée entre le solide et le liquide aux parois des canaux. Compte tenu de la faible dimension des canaux du réacteur, les mouvements convectifs dans le fluide sont négligés ($F = 0 \text{ N.m}^{-3}$). Pour la simulation, on ne tient pas compte de la force exercée sur l'entrée du fluide (sortie à pression atmosphérique), qui est présumé incompressible. La condition aux limites de l'écoulement du fluide par rapport à la paroi du tube est une condition de vitesse tangentielle nulle. Le réacteur est maillé finement (max : 0,00752 m – min : 0,00142 m) et nous avons ajouté une couche limite supplémentaire à l'interface des tubes pour une meilleure précision dans les calculs.

L'applicateur utilisé est celui défini dans la section III.2.1. La longueur du guide L_g est prise égale à 28,5 cm. Le réacteur SiC est introduit verticalement dans le guide d'ondes (selon l'axe z). Afin d'éviter les fuites d'ondes, le piège à ondes supérieur a été remplacé par un autre de forme parallélépipédique. La distance séparant les parois du réacteur de celles du piège à ondes est de 2 mm de chaque côté. En tenant compte de la fréquence de coupure du piège à ondes, de la taille du réacteur et de la permittivité du SiC, les calculs préliminaires ont permis de fixer la hauteur du piège à ondes à 70 mm (figure IV-3). La partie du réacteur restée à l'extérieur du piège à ondes supérieur est estimée à environ 3 cm de hauteur, afin de pouvoir relier le réacteur aux canalisations.

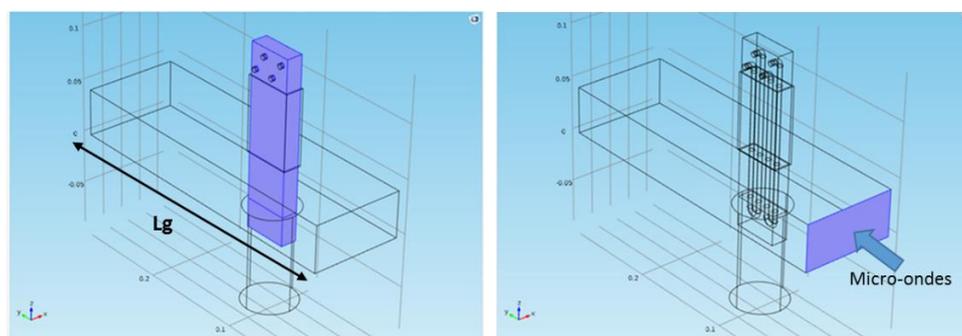


Figure IV-3. Schéma du système simulé illustrant le réacteur plaque ($170*42*15 \text{ mm}^3$) dans le guide d'onde rectangulaire ($43,18*86,36*L_g \text{ mm}^3$).

IV.2.1 Influence de la nature diélectrique du solvant

Afin d'étudier l'influence de la nature chimique du milieu réactionnel sur la distribution du champ électrique dans le guide d'ondes, trois liquides, de propriétés diélectriques différentes, ont été sélectionnés de façon à représenter au mieux le comportement des milieux réactionnels sous micro-ondes : l'eau, l'éthanol et le toluène. Le fluide dans le réacteur est immobile ($u = 0 \text{ m.s}^{-1}$).

IV.2.1.a Distribution du champ électrique le long du guide d'onde

En premier lieu, nous vérifions par la simulation l'absence d'une propagation d'ondes au-delà des pièges à ondes. Le profil de la norme du champ électrique dans le guide d'ondes, selon une coupe plane dans le plan (yz), dans le cas où le réacteur SiC est rempli d'eau stagnante (fluide avec de valeurs de permittivité élevées) est illustré dans la figure IV-4. Nous observons la présence d'ondes évanescentes au niveau des pièges à ondes. Cependant la hauteur de ces derniers est suffisamment élevée pour que l'atténuation de ces ondes soit acceptable sur le plan de la sécurité.

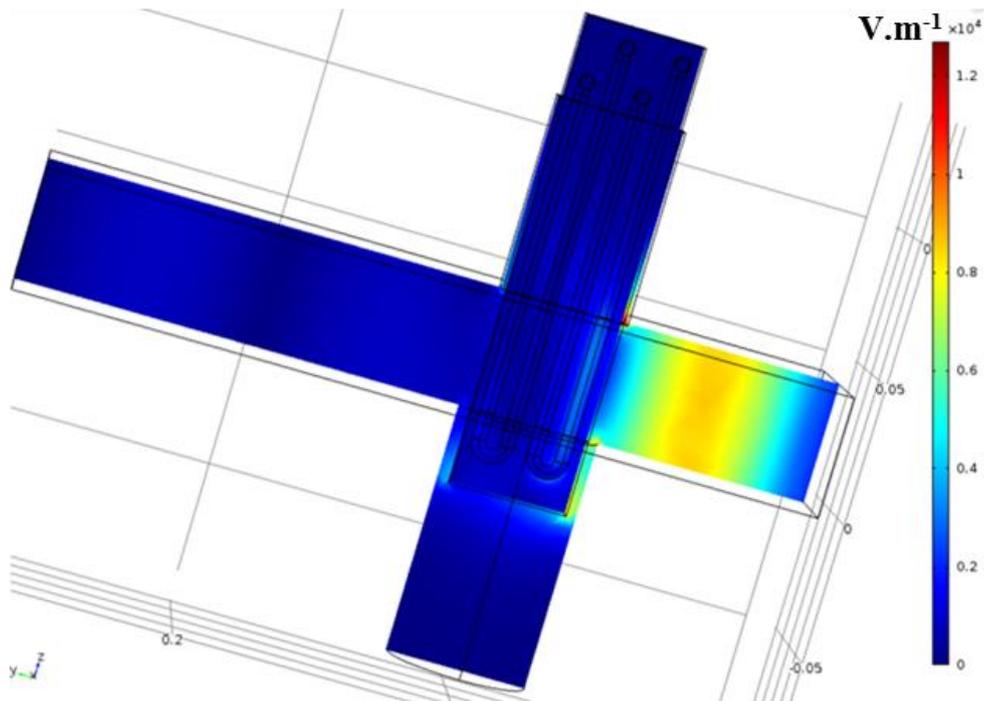


Figure IV-4. Coupe planaire dans l'axe des pièges à ondes, centrée sur la largeur du guide illustrant la distribution de la norme du champ électrique, dans le cas où le réacteur en SiC est rempli d'eau stagnante. (Après 300 s de chauffage avec 50 W de puissance incidente à 2,45 GHz).

Les modélisations du chauffage du réacteur SiC (figure IV-5) montrent une différence dans la distribution de la norme du champ dans le guide d'onde dans le cas des deux fluides, eau et toluène. Dans les deux cas le maximum du champ électrique est bien centré sur le réacteur. L'amplitude des ondes transmises après le réacteur rempli d'eau est clairement plus faible que celle après le réacteur rempli de toluène. La même constatation peut être également observée dans la figure IV-6. Dans le cas d'un réacteur rempli d'eau, la norme du champ transmis à travers le réacteur est très faible, contrairement aux quatre autres cas. L'éthanol donne des résultats intermédiaires, l'onde stationnaire est graduellement atténuée par le réacteur. D'autre part dans le cas du réacteur rempli d'eau, l'onde s'atténue considérablement dès son contact avec le fluide. Quand le réacteur SiC est rempli d'air ou de toluène, les résultats sont quasi identiques, puisque le toluène est un milieu quasi-transparent aux ondes électromagnétiques. Ceci vérifie et met en évidence que la nature diélectrique du fluide a effectivement un impact sur le profil du champ dans l'applicateur. Cet effet est notable même avec un faible taux volumique de fluide 10 %.

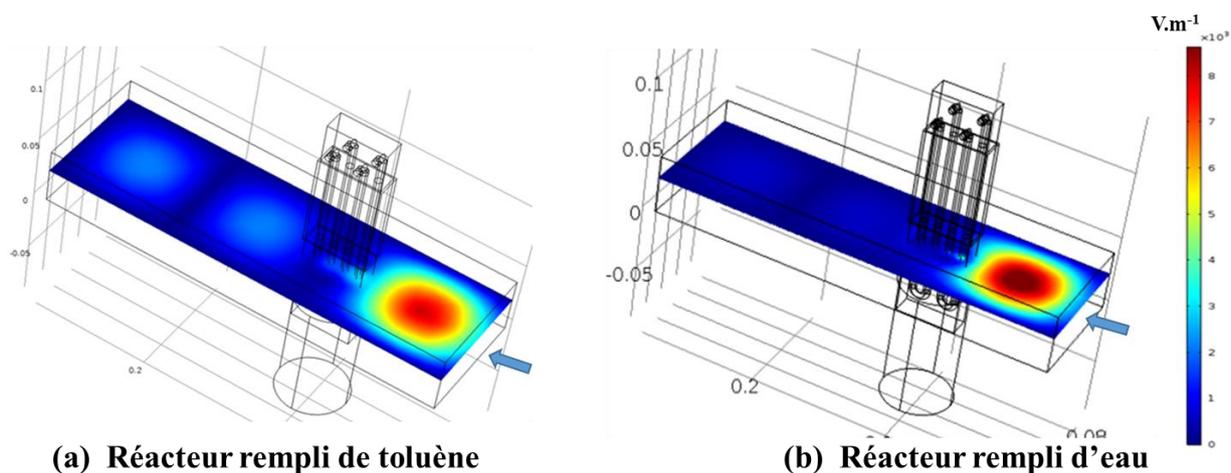


Figure IV-5. Coupe axiale centrée à la mi-hauteur du guide illustrant la distribution de la norme du champ électrique après 300 s de chauffage avec 50 W de puissance incidente à 2,45 GHz.

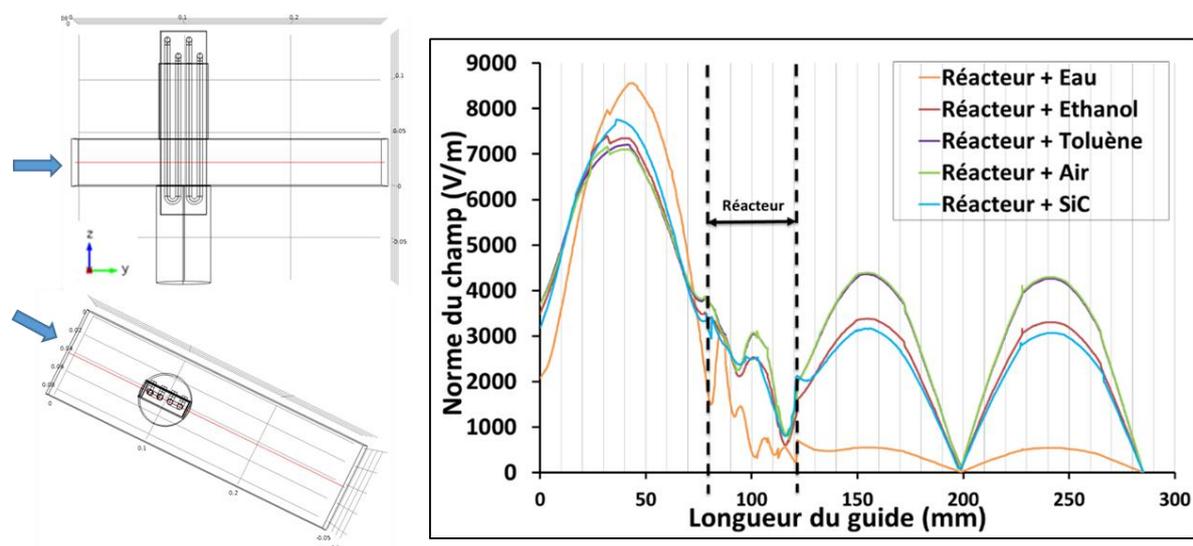


Figure IV-6. Distribution de la norme du champ électrique (à $t = 0$ s) selon la coupe linéaire longitudinale illustrée à gauche du graphe (centrée en x et z .) avec le réacteur SiC vide ou rempli de fluide, comparé au cas où le réacteur est 100 % du SiC (sans tubes). Puissance incidente 50 W.

Contenu du réacteur	Eau	Ethanol	SiC	Toluène	Air
α (à $t = 0$ s) (Np.m^{-1})	0,0516	0,0325	0,0297	0,0266	0,0265
ϵ_r'' du fluide à $T = 18^\circ\text{C}$	11	5,3	2,9	0,03	0

Tableau IV-1. Coefficient d'atténuation du champ électrique α (à $t = 0$ s) dans le réacteur.

Au niveau du réacteur, l'onde électromagnétique subit une atténuation exponentielle caractérisée par le coefficient d'atténuation α , qui dépend de la nature diélectrique du milieu (ϵ_r''). Ce coefficient a été calculé (Eq III-19) et les résultats obtenus sont présentés dans le

tableau IV-1. Ces valeurs ont été comparées à celle où le réacteur est à 100 % de SiC (sans canaux). Pour une même dimension macroscopique, nous constatons que l'atténuation du champ électrique dans le réacteur est d'autant plus importante que le facteur de perte (ϵ_r'') du fluide est élevé. L'atténuation du champ électrique dans le réacteur dépend des composants de celui-ci et de leur volume. Le système peut être caractérisé par un facteur de perte diélectrique moyen ($\epsilon_r''_{\text{moyen}}$) entre celui du SiC et celui du milieu réactionnel, selon leur rapports volumiques dans le réacteur.

Le tableau IV-2 ci-dessous regroupe les données obtenues par les simulations de la puissance micro-ondes absorbée par la totalité du système et celle uniquement absorbée par le fluide. La tendance visible est que les fluides avec une constante diélectrique élevée (ϵ_r') favorisent les réflexions et conduisent donc à une puissance absorbée totale plus faible. Rappelons que lors du changement du milieu de propagation du champ électrique, la partie réelle de la permittivité relative du milieu ϵ_r' conditionne le taux d'ondes réfléchies par l'interface. Plus ϵ_r' est grand, plus le matériau a tendance à réfléchir les ondes électromagnétiques, et ceci concorde avec les données enregistrées dans le tableau IV-2. Dans le cas où le ϵ_r' du fluide est très supérieur à 1, les ondes électromagnétiques subissent des réflexions importantes aux interfaces des tubes du réacteur SiC (ondes stationnaires) qui se rajoutent à celles induites par le SiC. Ceci explique également pourquoi l'amplitude de l'onde stationnaire en amont du réacteur est plus importante dans le cas du réacteur rempli d'eau que dans les autres cas (figure IV-6). En résumé, si le ϵ_r' du fluide est supérieur à celui du SiC, le ϵ_r' moyen de l'ensemble sera supérieur à celui du SiC, ce qui favorisera les réflexions. Par contre, et conformément à ce qui a déjà été déduit dans la partie III-3, la contribution du fluide dans le chauffage (la puissance dissipée par le fluide) est d'autant plus importante que son ϵ_r'' est élevée.

Contenu du réacteur	Eau	SiC	Ethanol	Toluène	air
P_incidente (W)	50				
P_abs totale (% Pi)	63	79	84,5	87	87
P_abs fluide (% Pi)	24	/	15	0,11	0
(ϵ_r' ; ϵ_r'') du fluide à T= 20 °C	(78; 11)	(14,6; 2,9)	(5,8; 5,3)	(2,4; 0,03)	(1; 0)

Tableau IV-2. Puissances électromagnétiques absorbées pour différents fluides (à t = 0 s).

Précédemment dans le chapitre III, nous avons vérifié que la longueur du guide d'onde (L_g), et plus précisément la distance entre l'objet à chauffer et le court-circuit, est un facteur fondamental. De ce fait, une étude paramétrique de L_g a été réalisée pour chaque fluide. Les

résultats sont représentés dans la figure IV-7. Les courbes obtenues montrent clairement une variation notable de la puissance absorbée avec L_g d'environ 10 %. Elles mettent en avant l'existence de deux optimums dans l'intervalle étudié, sauf pour l'eau où la longueur du guide n'a montré aucun impact. En effet, l'eau engendre d'importantes réflexions aux interfaces des tubes, compte tenu de son ϵ_r' très élevé. La distance entre deux maximums (ou minimums) correspond à la demi-longueur de l'onde électromagnétique dans le guide. La longueur du guide initiale choisie pour les simulations, de 28,5 cm de long, s'est révélée être un très bon choix puisque cela correspond à un maximum de la puissance absorbée du réacteur SiC quel que soit le fluide qu'il contient, compte tenu de sa position par rapport au point origine arbitrairement choisi.

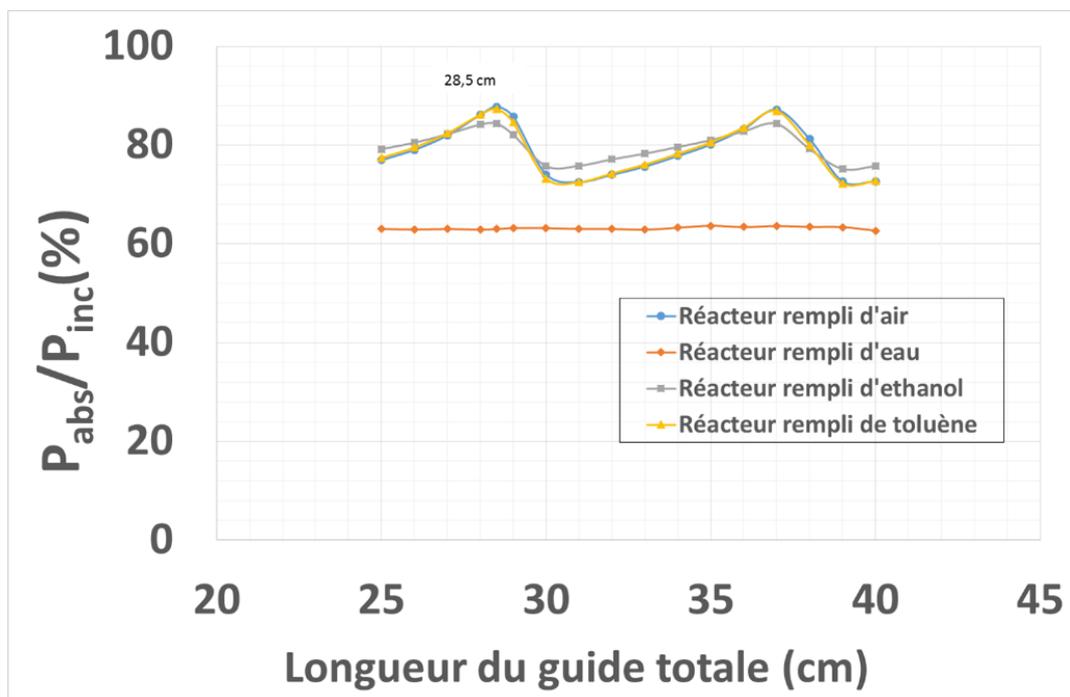


Figure IV-7. Evolution de la puissance absorbée totale (à $t = 0$ s) en fonction de la longueur du guide d'onde.

Grâce aux simulations précédentes, on peut conclure que la nature du fluide a effectivement un impact sur la distribution du champ. Un fluide à fort ϵ_r' , tel que l'eau, conduira à de fortes réflexions, qui ne peuvent être réduites par une simple variation de la longueur du court-circuit. Par contre, un facteur de pertes élève ϵ_r'' du fluide lui permettra d'absorber une portion de l'énergie électromagnétique par lui-même, créant ainsi une atténuation plus importante des ondes dans le réacteur. Pour le réacteur SiC, le chauffage de l'ensemble du système est donc très dépendant de la nature diélectrique du fluide.

IV.2.1.b Profil de température dans le réacteur

La figure IV-8 représente le profil de température obtenu par la modélisation du chauffage du réacteur SiC rempli de fluide stagnant ($u = 0 \text{ m.s}^{-1}$), après seulement 100 s de chauffage micro-ondes à une puissance de 50 W à 2,45 GHz.

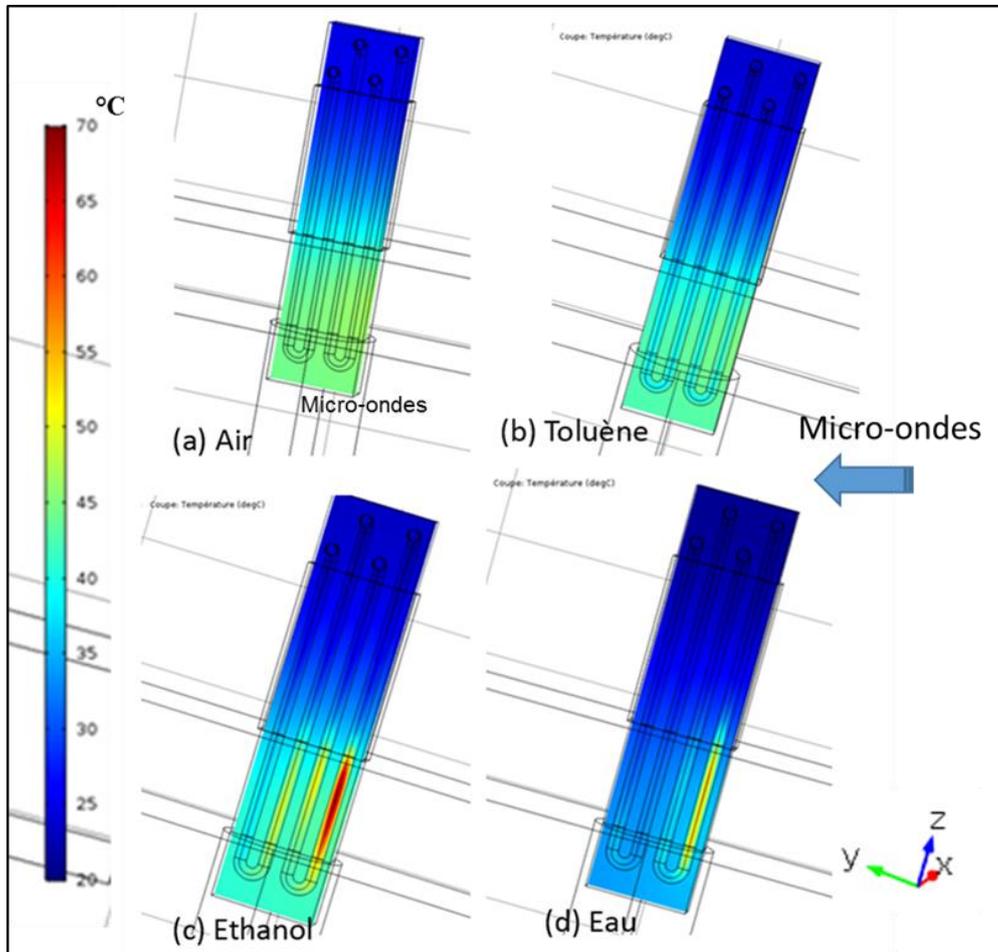


Figure IV-8. Profils de température (à 100 s en °C) selon une coupe planaire longitudinale à la moitié de l'épaisseur du réacteur, qui est rempli de fluide stagnant. Puissance incidente 50 W.

Les profils de température observés sont différents pour chaque fluide. L'élévation de la température est liée à la puissance absorbée en tout point de l'ensemble réacteur/fluide. Il est important de rappeler que seule la fraction du réacteur interagissant avec les micro-ondes, et qui se situe au niveau du guide d'onde, chauffe directement par micro-ondes. Le reste s'échauffe par diffusion de cette chaleur d'origine électromagnétique (absence de source de chaleur d'origine chimique dans notre cas). La température moyenne atteinte dans le réacteur rempli d'eau est visiblement basse en comparaison avec les autres fluides, ce qui est bien corrélé avec les plus faibles valeurs de la puissance absorbée enregistrées dans le tableau IV-2, et également avec la valeur de sa capacité calorifique plus élevée que les autres fluides étudiés.

Dans le cas où le réacteur est rempli d'air ou du toluène, la température est plus homogène sur la largeur du réacteur (sur l'axe y), contrairement aux deux autres fluides. C'est une conséquence de la forte atténuation de l'onde électromagnétique causée par le fluide et plus particulièrement dans le cas de l'eau, qui possède un ϵ_r'' élevé. Environ la moitié de la puissance électromagnétique absorbée par le fluide a été dissipée au niveau du tube du réacteur qui interagit en premier avec les micro-ondes, expliquant ainsi les températures élevées obtenues dans ces tubes par rapport à l'ensemble. Cette différence entre la température du SiC et celle du fluide dans les tubes est illustrée dans la figure IV-9. Nous observons clairement par l'incurvation des courbes que le fluide est exclusivement chauffé par le SiC dans le cas du toluène, contrairement à l'eau et à l'éthanol.

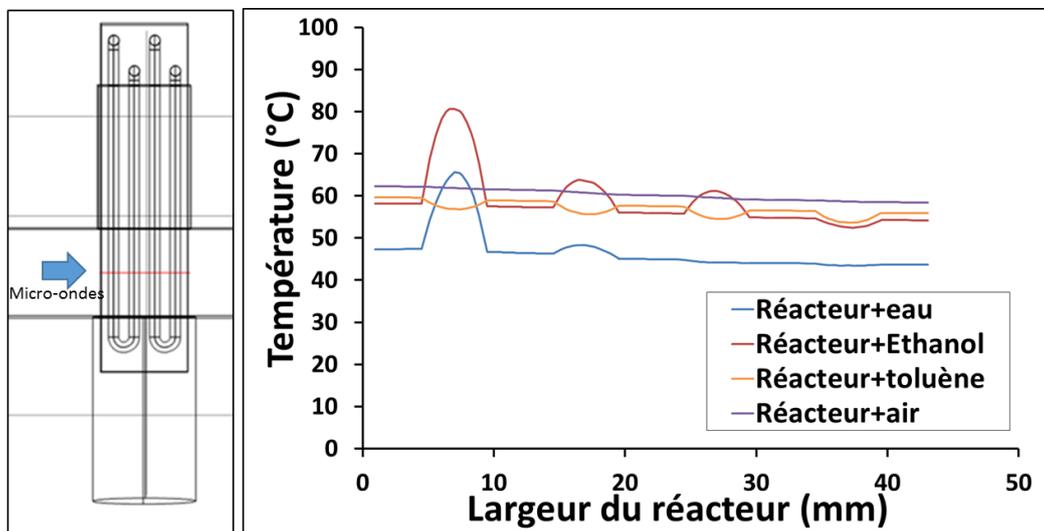


Figure IV-9. A gauche : Ligne de coupe à la moitié de l'épaisseur du réacteur et la moitié hauteur du guide d'ondes. A droite : Profil de température selon la coupe dans le réacteur après 200 s de chauffage. Puissance incidente 50 W.

En conclusion, il est essentiel de noter que le réacteur SiC a permis de chauffer le milieu réactionnel quelle que soit sa nature diélectrique. Les fluides avec un ϵ_r'' significatif, tels que l'eau et l'éthanol, contribuent à l'échauffement de l'ensemble en s'échauffant eux-mêmes par micro-ondes. Dans le cas où la température atteinte du fluide est supérieure à celle du SiC, alors un transfert de chaleur s'effectue depuis le fluide vers le SiC. Il est également important de noter que la contribution du fluide dans le chauffage diminue avec l'élévation de la température dans le cas des fluides étudiés. Cela est dû au fait que les pertes diélectriques du fluide ϵ_r'' diminuent avec l'élévation de la température contrairement à celles du SiC. A haute température, c'est majoritairement le SiC qui absorbe l'énergie micro-ondes et diffuse sa chaleur au fluide.

Rappelons que dans cette modélisation le fluide est immobile. Dans un système à écoulement continu, la position de l'entrée du fluide aura bien évidemment une influence sur le profil de la température le long des canaux et dans le réacteur SiC.

IV.2.2 Influence du ratio volumique entre le fluide et le SiC

Après avoir mis l'accent sur l'impact de la nature du fluide sur la distribution du champ électromagnétique, nous avons voulu étudier l'influence du ratio volumique du fluide dans le réacteur SiC par simulation, compte tenu que nous ne disposons pas de plusieurs réacteurs avec différentes tailles de canaux. De ce fait, nous avons fait varier le diamètre des tubes du réacteur. Le réacteur prototype (figure IV-1) avec un diamètre des tubes de $D = 5$ mm et un taux volumique du fluide d'environ 10,5 % sera comparé à deux autres réacteurs de diamètres de canaux différents : $D*\sqrt{2}$ (taux volumique du fluide de 21 %) et $D/\sqrt{2}$ (taux volumique du fluide de 5,2 %). Ceci double dans un cas et divise par 2 dans l'autre la section de passage des canaux du réacteur prototype. Ils seront comparés entre eux et à une plaque de SiC de même dimensions extérieures que le réacteur, équivalente à un réacteur sans canaux. Deux types de fluide, de nature diélectrique différente, seront utilisés pour cette simulation : l'eau et le toluène. Les équations à résoudre et les conditions de modélisation sont définies dans l'introduction de la partie IV.2.

Dans les conditions de simulations utilisées, on remarque que le ratio volumique fluide/SiC a en effet une influence sur la distribution du champ électrique dans le guide d'onde, et de ce fait sur la puissance micro-ondes dissipée (figure IV-10 et tableau IV-3). Cette influence dépend étroitement de la nature diélectrique du fluide. Dans le cas du toluène, une légère baisse du taux d'ondes réfléchies a été enregistrée avec l'augmentation du volume du toluène dans le réacteur. Le ϵ'_r du toluène est faible, de ce fait, plus la taille des canaux est élevée, plus le ϵ'_r moyen de l'ensemble du réacteur est réduit et donc la puissance réfléchie par celui-ci diminue. Nous avons également enregistré une augmentation dans l'amplitude des ondes transmises en aval du réacteur traduisant une atténuation du champ électrique plus faible. A l'inverse, une augmentation du volume d'eau dans le réacteur a tendance à favoriser la réflexion des ondes et à accroître l'atténuation du champ dans le réacteur. L'apport du fluide dans le chauffage est devenu plus important avec l'augmentation du taux volumique d'eau dans le réacteur. La puissance globale par le réacteur augmente quand la proportion d'eau augmente dans le réacteur SiC. Cependant la contribution du fluide dans le chauffage est devenue plus importante étant donné que le ϵ''_r est élevé.

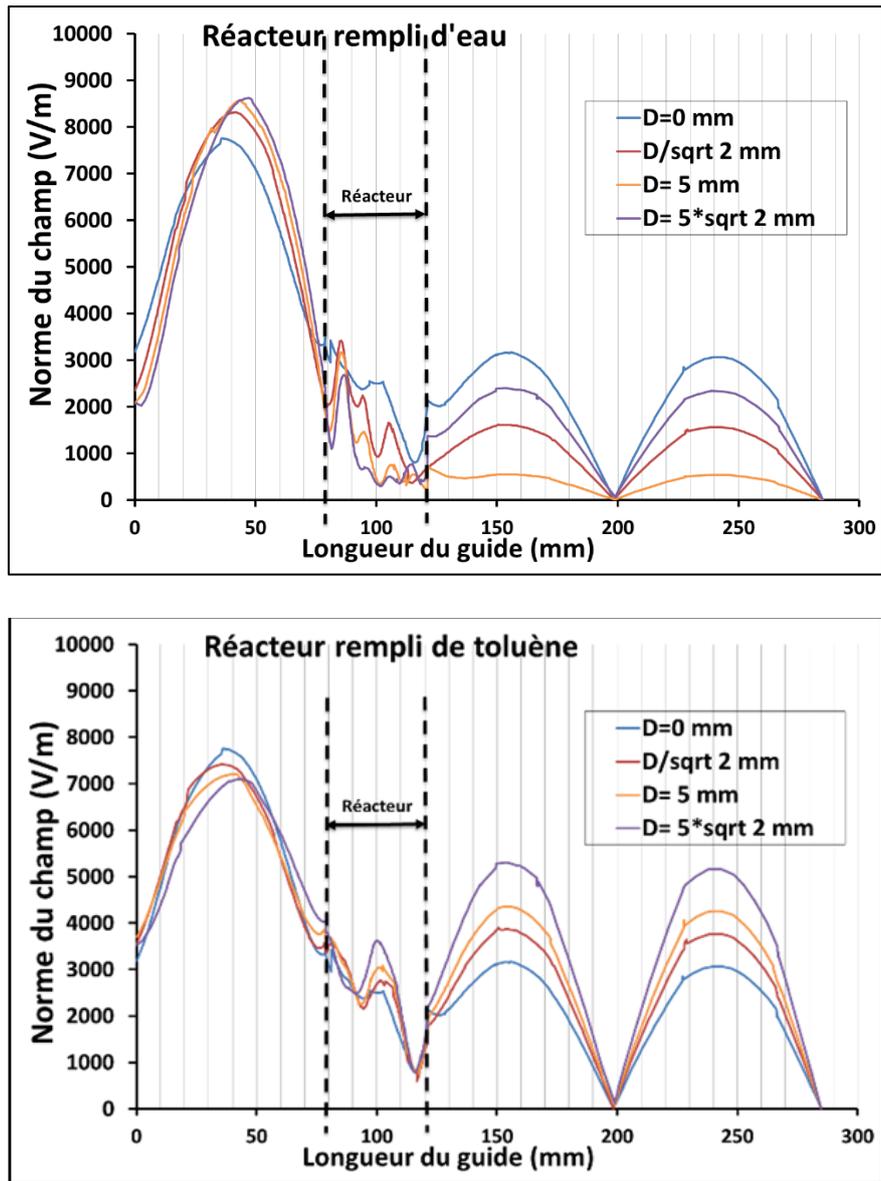


Figure IV-10. Distribution du champ électrique (à $t = 0$ s) pour différents diamètres de canaux du réacteur, selon la coupe longitudinale illustrée dans la figure IV-7.

Réacteur + Eau stagnante	Taux volumique du fluide (%)	0	5	10	20
	P_abs totale (% Pi)	79	67	63	62
	P_abs fluide (% Pi)	0	17	24	26
Réacteur + Toluène stagnant	Taux volumique du fluide (%)	0	5	10	20
	P_abs totale (% Pi)	79	83,4	87	88,4
	P_abs fluide (% Pi)	0	0,048	0,11	0,24

Tableau IV-3. Puissance absorbée totale par le système Réacteur SiC+fluide avec différents taux volumiques de fluide (à $t = 0$ s).

Ces résultats viennent compléter les conclusions de la partie IV-2.1. La distribution du champ électrique dans le guide d'ondes, ainsi que la puissance micro-ondes dissipée dans le réacteur, sont directement influencées par les propriétés diélectriques de l'ensemble réacteur-fluide : ϵ_r' _moyen, ϵ_r'' _moyen. Ces derniers dépendent étroitement des propriétés diélectriques de chaque matériau composant le réacteur et de leur ratio volumique. Le choix du diamètre initial de 5 mm reste un choix correct. C'est un compromis judicieux entre la miniaturisation des tubes, pour améliorer les transferts thermiques SiC et fluide, minimiser l'effet du fluide, et conserver le temps de séjour prévu dans ce réacteur.

IV.2.3 Influence de la disposition du réacteur dans le guide d'ondes

La répartition du champ électrique dans l'applicateur est également conditionnée par l'agencement du réacteur dans celui-ci. De ce fait, la prochaine étape de cette étude est de définir le meilleur emplacement du réacteur (figure IV-1) dans le guide d'onde en termes d'efficacité de chauffage micro-ondes et d'homogénéité de température dans le réacteur. En effet, le réacteur peut être inséré selon différentes dispositions. Il peut être introduit verticalement à travers les pièges à ondes (selon l'axe z), mais aussi horizontalement par l'extrémité du guide (selon l'axe y) ou en traversant le guide selon son grand côté (selon x).

En plus de la disposition du réacteur choisie à la partie VI-2.1, trois autres dispositions, présentées ci-dessous, ont été étudiées (figure IV-11), avec deux insertions du réacteur selon z et deux insertions selon y. Il existe enfin deux autres dispositions qui correspondent aux deux insertions selon l'axe x. Ces dernières ont été rejetées car la distribution spatiale des sources le long de cet axe présente une variation assez importante. En effet, la norme du champ électrique est une fonction sinusoïdale de x (mode TE₁₀), présentant un maximum au centre du grand côté de la section transversale du guide (axe x) et deux valeurs nulles aux extrémités de cette même dimension. L'équation III-8 rappelle que la puissance dissipée dans le réacteur est proportionnelle au carré de la norme du champ. De plus, les dispositions du réacteur selon x imposeraient la mise en place d'un piège à ondes, dont la section serait difficilement adaptable au petit côté de la section du guide. La partie du réacteur où sont situés les embouts d'arrivée et de sortie du fluide, reste toujours dans la partie hors guide d'ondes, pour permettre le raccord au reste de l'installation. Pour les dispositions (c) et (d), l'extrémité du réacteur qui est en dehors du guide est court-circuitée avec une condition de conducteur parfait appliquée aux parois extérieures du réacteur.

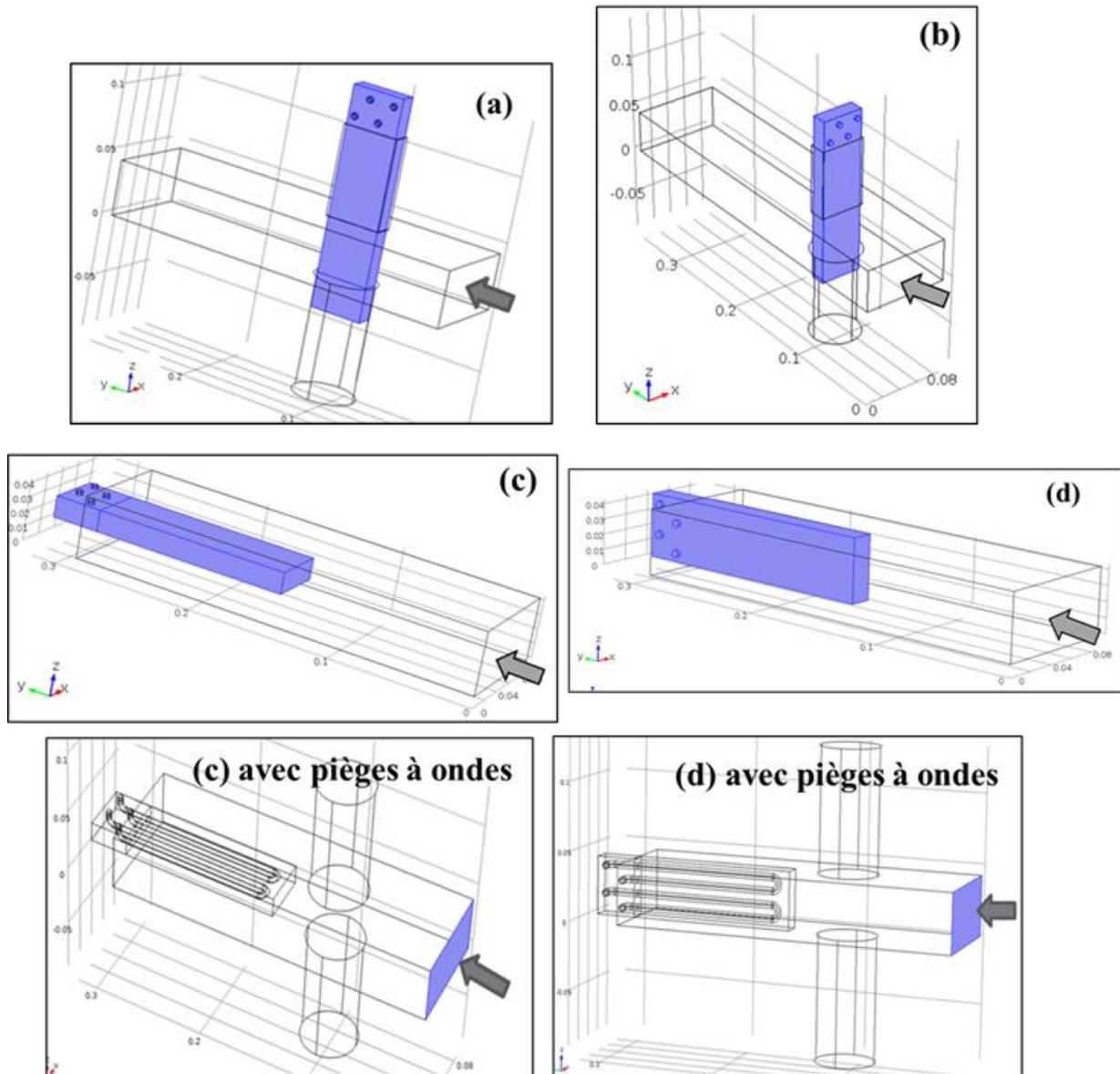


Figure IV-11. Schémas représentant les différentes dispositions du réacteur SiC dans le guide d'onde. La flèche indique le sens d'apport des micro-ondes.

Nous avons également étudié le cas où les dispositions (c) et (d) ont des ouvertures et pièges à ondes au niveau du guide à la même position que (a) et (b), car il est intéressant de voir l'incidence de la présence ou l'absence de ces ouvertures dans le guide. Deux types de fluide ont été utilisés pour les simulations, l'eau et le toluène, pour les quatre dispositions. Les conditions de simulation sont identiques à celles définies dans l'introduction de la partie IV.2.

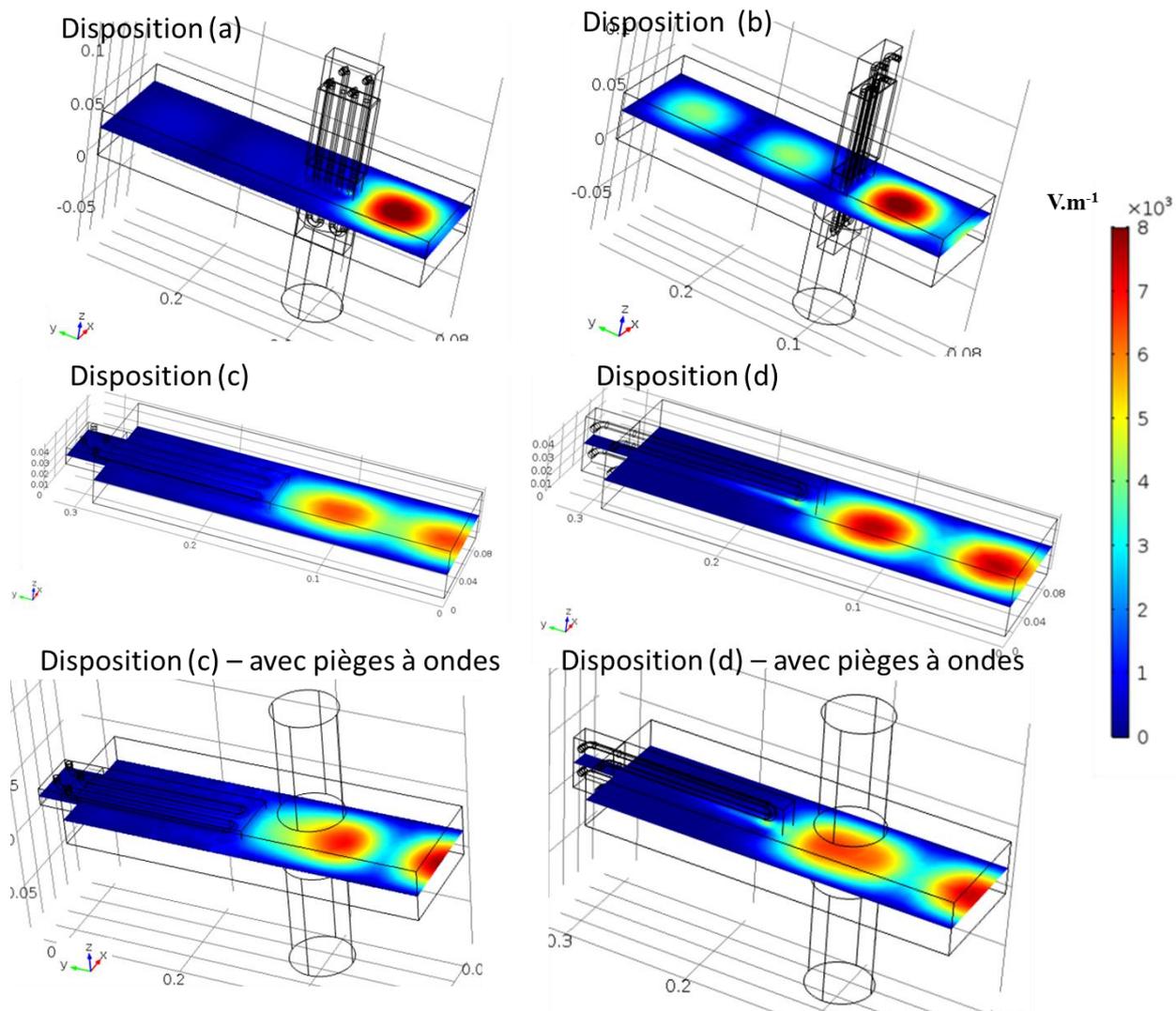


Figure IV-12. Coupe dans le plan (xy) centrée à la mi-hauteur du guide illustrant la distribution du champ électrique (à $t = 0$ s) dans le guide contenant le réacteur rempli d'eau stagnante dans différentes dispositions. Puissance incidente : 50 W.

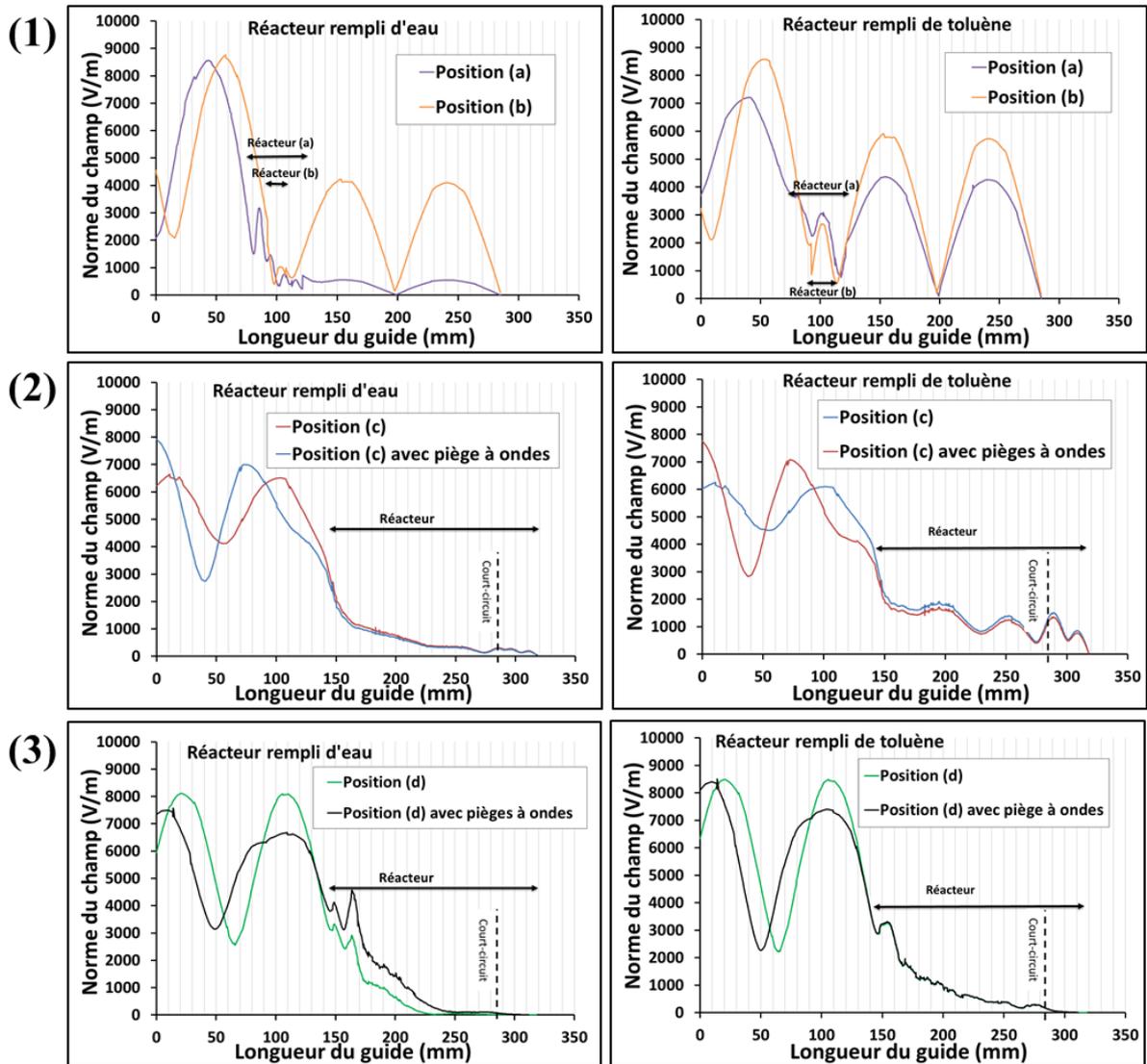


Figure IV-13. Distribution du champ électrique (à $t = 0$ s) selon les coupes longitudinales illustrées dans l'annexe IV, pour : 1. les dispositions (a) et (b), 2. la disposition (c) avec et sans piège à ondes, 3. la disposition (d) avec et sans piège à ondes. $P_{inc} = 50$ W.

D'après les résultats des simulations illustrées dans les figures IV-12 et IV-13, le positionnement du réacteur dans le guide d'onde (rectangulaire de mode TE_{10}) a une influence considérable sur la distribution du champ électrique. Dans le cas de la disposition (b), c'est la plus grande surface du réacteur qui occupe la largeur du guide. Le réacteur est perpendiculaire au vecteur du champ électrique, une position non optimale en terme d'efficacité énergétique selon les bases de l'électromagnétisme (section III.3.4.a). Environ la moitié de la section transversale du guide est occupée par le réacteur, ce qui favorise les réflexions à sa surface. La puissance réfléchie dans ce cas est estimée à environ 37 % (tableau IV-4) de la puissance micro-ondes incidente quelle que soit la constante diélectrique relative du fluide (ϵ_r').

En mettant le réacteur au bout du guide d'onde (position c ou d), les modélisations montrent que le champ électrique est quasi-intégralement atténué par le réacteur. La distance entre la source micro-ondes et l'interface du réacteur est assez grande pour avoir plus d'un optimum et ainsi nous permettre de mieux visualiser le régime d'ondes stationnaires. Dans la position (c) les tubes du réacteur et la largeur de ce dernier sont perpendiculaire au vecteur du champ électrique, c'est la position la plus défavorable selon les bases de l'électromagnétisme. Toutefois, c'est la position pour laquelle la puissance absorbée par l'ensemble du réacteur est maximale pour la longueur du guide fixée. Il faudra en conséquence voir l'influence de ceci sur le profil de température de l'ensemble.

Réacteur + Eau stagnante	Position	(a)	(b)	(c)	(d)	(c) Avec les pièges à ondes	(d) Avec les pièges à ondes	
	P_abs totale (% Pi)		63	62,2	95	80,2	76,7	83,2
P_abs fluide (% Pi)		24	8,5	6,6	13	2,6	6,6	
Réacteur + Toluène stagnant	Position	(a)	(b)	(c)	(d)	(c) Avec les pièges à ondes	(d) Avec les pièges à ondes	
	P_abs totale (% Pi)		87	63,2	97,7	65,2	78,2	67,1
	P_abs fluide (% Pi)		0,11	0,07	0,08	0,12	0,07	0,11

Tableau IV-4. Puissance absorbée par le fluide lui-même et par le système réacteur SiC+fluide en fonction de la disposition du réacteur dans le guide d'onde (à t = 0 s).

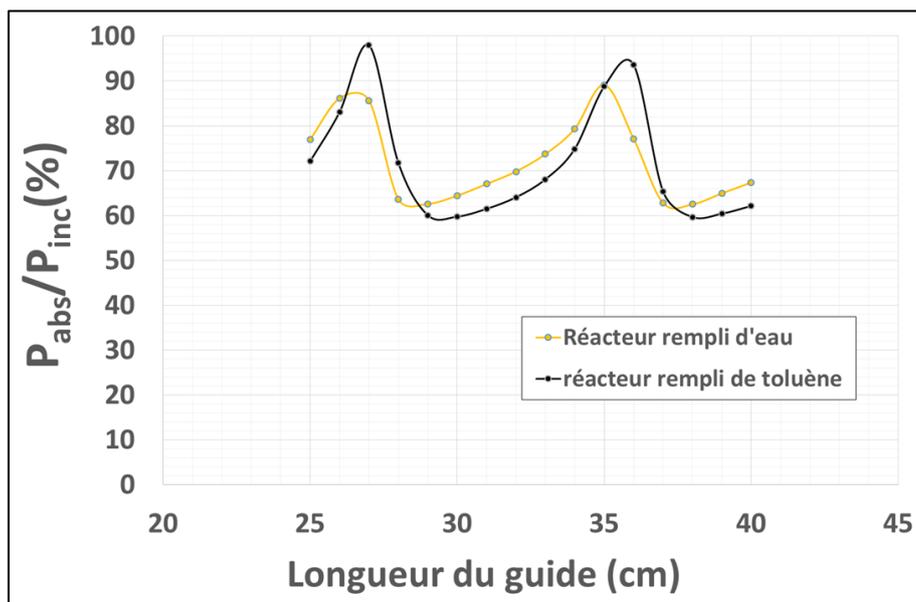
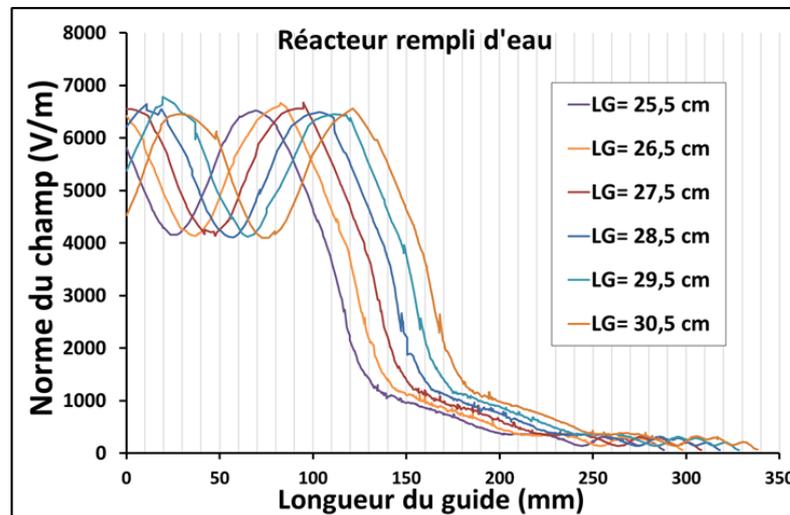


Figure IV-14. Evolution de la puissance absorbée totale (à t = 0 s) par le réacteur en fonction de la longueur du guide d'onde, dans le cas de la disposition (b).

Tout comme dans le cas de la disposition (a), la puissance dissipée dans le réacteur dans le cas de la disposition (b) peut être adaptée et optimisée par le biais du court-circuit du guide (figure IV-14). Au contraire, dans les dispositions (c) et (d) il n'y a pas cette possibilité, car la distance entre le court-circuit et le réacteur est fixe. Ce qui change c'est la distance entre l'extrémité du réacteur et la source micro-ondes, un paramètre non influant sur le profil du champ électrique. Ceci est bien illustré dans la figure IV-15, qui représente le profil de la norme du champ électrique dans le guide d'ondes et le réacteur, selon une coupe linéaire longitudinale centrée en x et z, pour différentes longueurs du guide d'ondes. Le régime d'ondes stationnaires reste le même car l'onde ne perd pas de son énergie en se propageant dans le guide d'ondes.

Disposition (c)



Disposition (d)

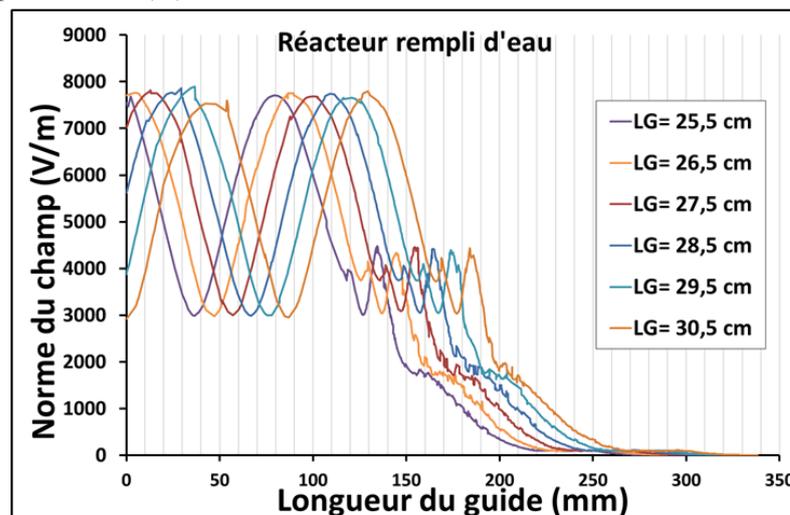


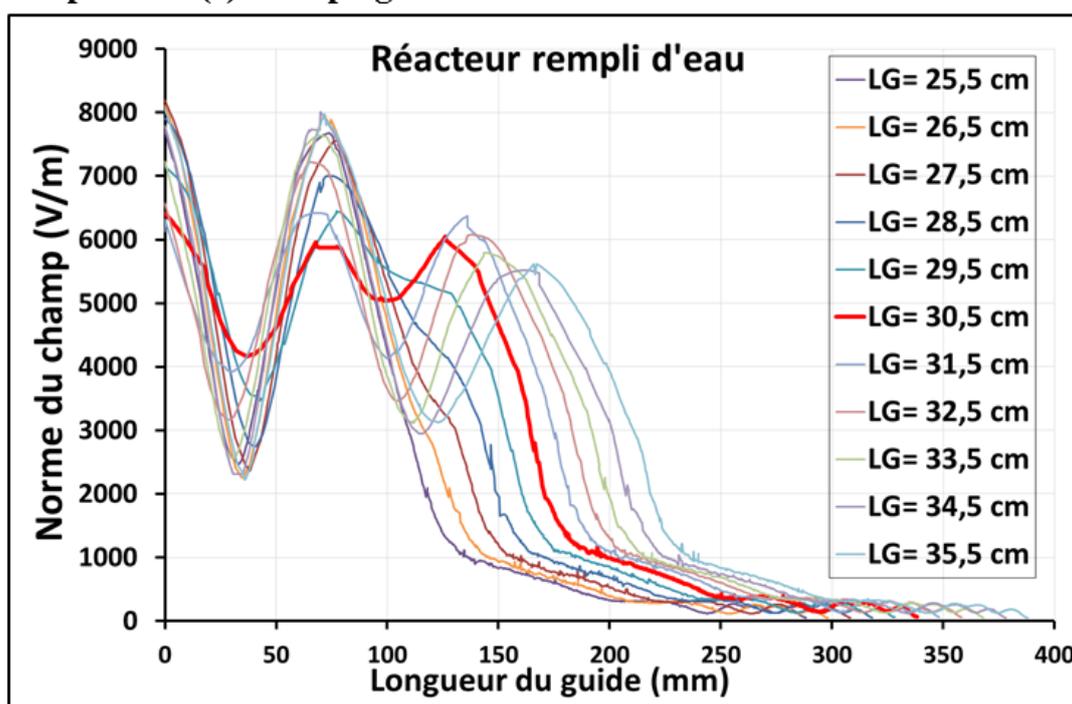
Figure IV-15. Distribution du champ électrique (à $t = 0$ s) selon les coupes longitudinales illustrées dans l'annexe IV, pour les dispositions (c) et (d) avec différentes longueurs du guide d'ondes. $P_{inc} = 50$ W.

D'autre part, nous constatons d'après les résultats de la simulation (figures IV-12 et IV-13) que la présence des pièges à ondes dans les dispositions (c) et (d) modifie fortement le profil du champ électrique. Nous percevons qu'il n'y a plus de régime d'ondes stationnaires établi dans le guide d'ondes. En effet, les amplitudes des maximums de la norme du champ ne sont plus égales. Les ouvertures effectuées dans le guide d'ondes et les pièges à ondes qui y sont placés sont considérés comme étant des circuits dérivés. Ces derniers, en modifiant la géométrie globale, influent considérablement sur la propagation de l'onde électromagnétique dans le circuit principal qui est le guide d'ondes.

Nous avons également voulu connaître l'effet de la position du réacteur par rapport aux pièges à ondes. La modification de la distance entre les pièges à ondes, qui sont fixes, et l'interface du réacteur se fait en changeant la longueur du guide d'ondes. Une étude paramétrique est alors réalisée. Les résultats obtenus du profil de la norme du champ électrique et de la puissance micro-ondes absorbée globale pour différentes longueurs du guide d'ondes sont montrés dans les figures IV-16 et IV-17.

Nous observons que le profil de la norme de champ est différent pour chaque distance entre le circuit dérivé et l'interface du réacteur. Dans tous les cas, il n'y a pas de régime stationnaire établi et il n'est pas possible d'estimer le taux d'ondes stationnaire TOS. L'unique façon d'estimer la puissance transmise au réacteur est de faire l'intégrale sur tout le volume de la puissance micro-ondes dissipée en chaleur dans chaque unité de volume. Selon les résultats de la puissance absorbée, nous avons remarqué qu'il est possible d'adapter cette dernière par la position des pièges à ondes par rapport à la face du réacteur. L'effet d'adaptation est plus significatif dans le cas de la disposition (d) que dans le cas de la disposition (c), où on atteint une efficacité énergétique de plus de 99,2 % (pour $L_g = 29,5$ cm).

Disposition (c) avec pièges à ondes



Disposition (d) avec pièges à ondes

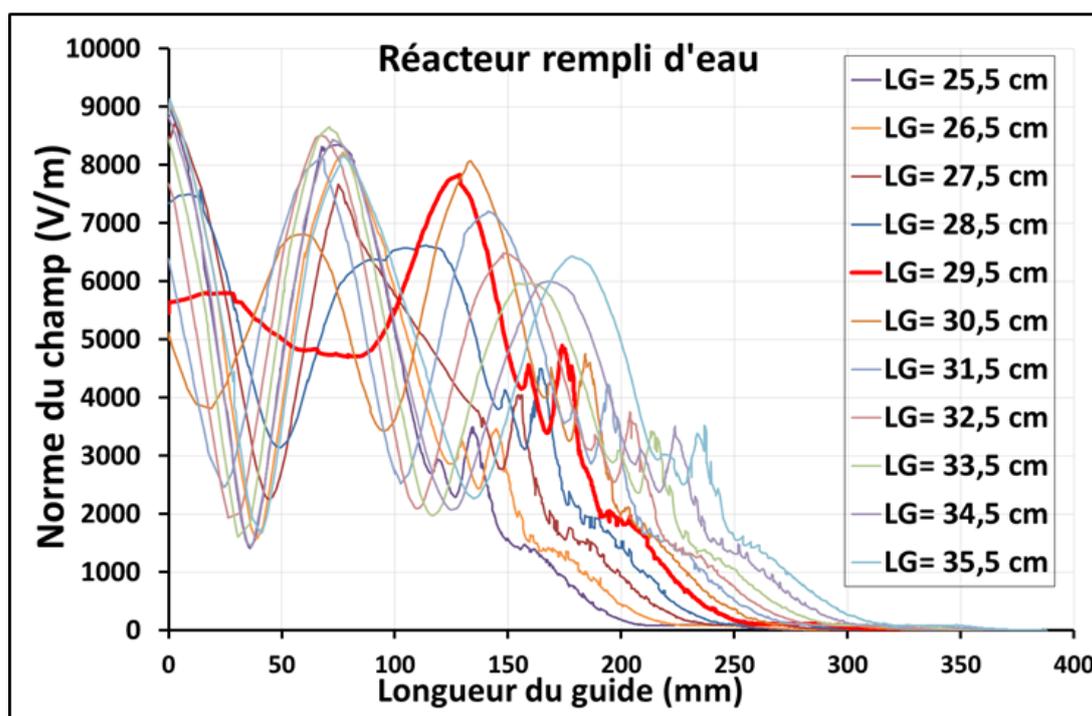


Figure IV-16. Distribution du champ électrique (à $t = 0$ s) selon les coupes longitudinales illustrées dans l'annexe IV, pour les dispositions (c) et (d) avec pièges à ondes pour différentes longueurs du guide d'ondes. $P_{inc} = 50$ W.

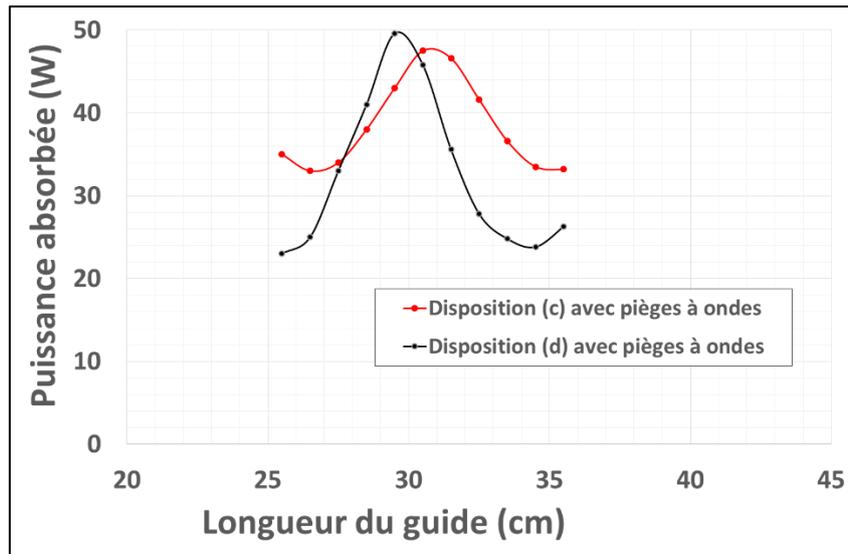


Figure IV-17. Evolution de la puissance absorbée totale (à $t = 0$ s) par le réacteur en fonction de la longueur du guide d'onde, dans le cas de la disposition (c) et (d) avec pièges à ondes. Puissance incidente = 50 W.

Les profils de température obtenus du réacteur plaque SiC, contenant un fluide immobile, avec différentes dispositions dans le guide d'ondes rectangulaire sont présentés ci-dessous (figures IV-18 et IV-19). Les profils de température dans le réacteur sont très différents dans les quatre dispositions étudiées. La puissance micro-ondes absorbée par l'ensemble du réacteur contenant de l'eau, la plus élevée a été enregistrée pour les dispositions (c) et (d). Dans ces deux dispositions, le champ électrique est considérablement atténué au cours du premier quart de la longueur du réacteur. Le reste du volume du réacteur subit un champ électrique très faible. En conséquence, c'est l'extrémité du réacteur, du côté de l'alimentation des ondes, qui dissipe la majorité de l'énergie électromagnétique, ce qui se reflète dans le profil de la température dans le réacteur. Une petite partie seulement du réacteur est chauffée directement par micro-ondes, alors que le reste s'échauffe principalement par transfert thermique. Un important gradient de température alors apparaît dans le réacteur (plus de 40 °C), bien plus important que dans les deux autres dispositions, comme illustré dans la figure IV-31, conduisant à une moins bonne homogénéité de température dans la globalité de l'ensemble.

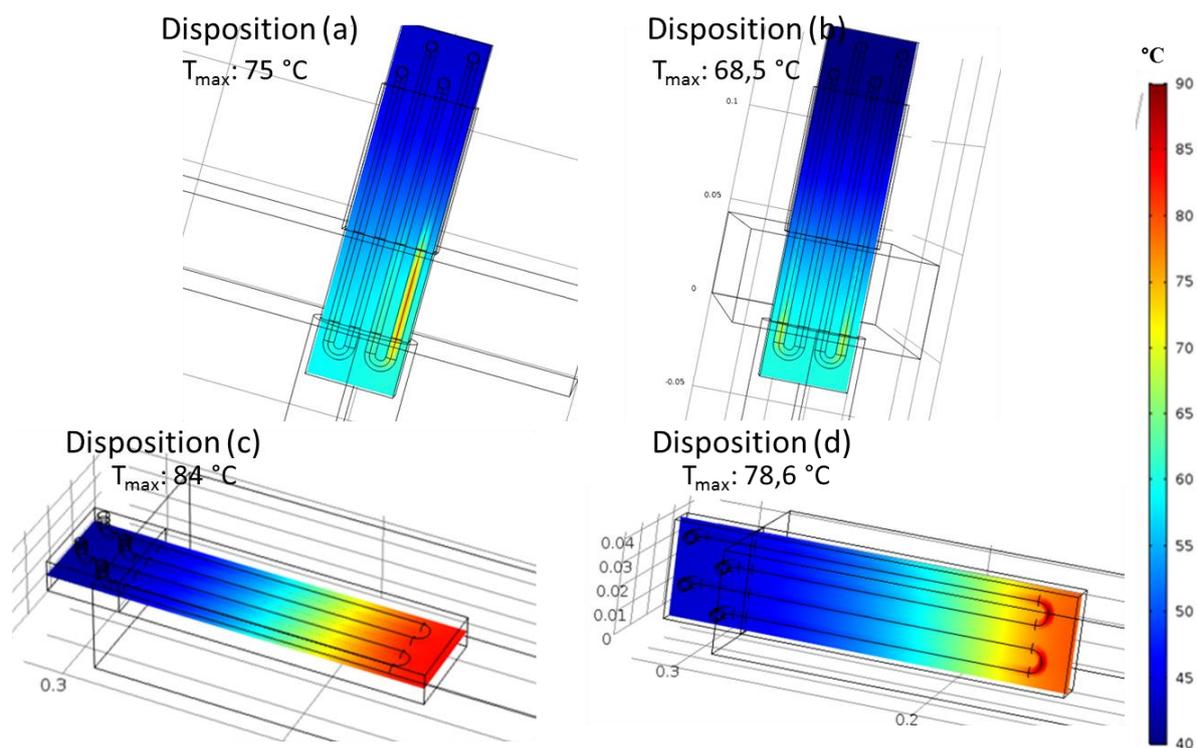


Figure IV-18. Profils de température (en $^{\circ}\text{C}$) selon une coupe planaire longitudinale à la moitié de l'épaisseur du réacteur rempli d'eau (chauffage à 50 W pendant 300 s).

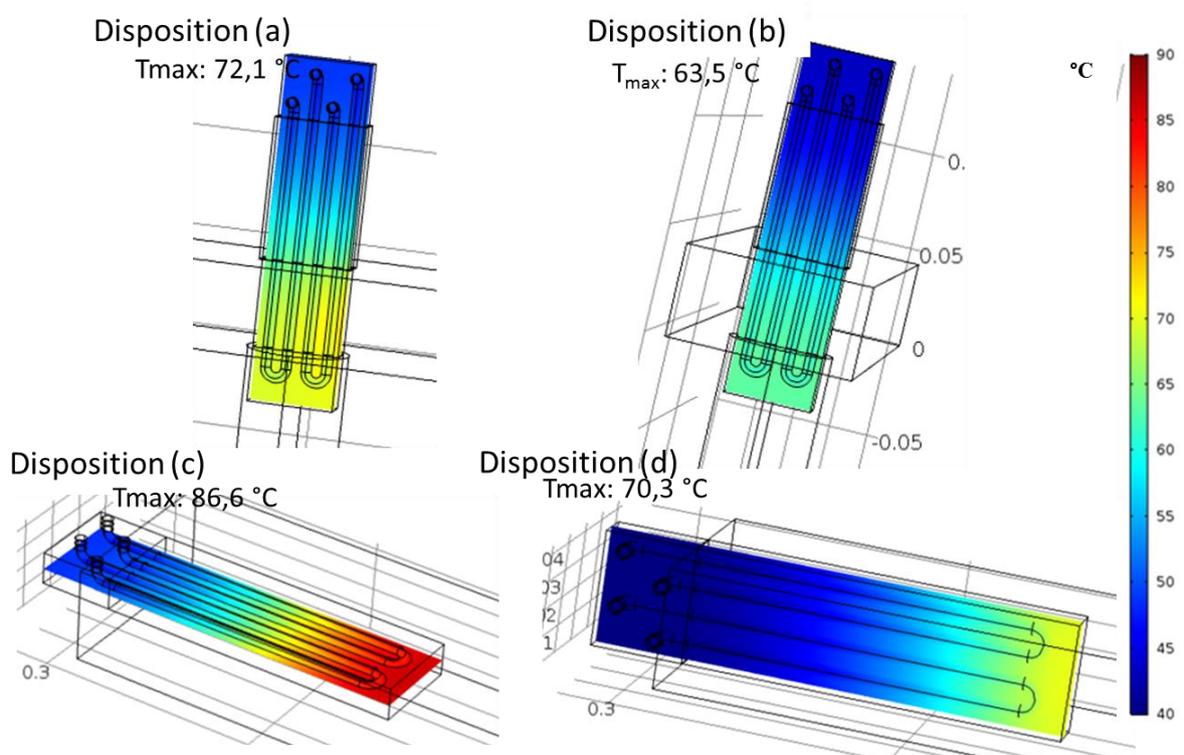


Figure IV-19. Profils de température (en $^{\circ}\text{C}$) selon une coupe longitudinale à la moitié de l'épaisseur du réacteur rempli de toluène (chauffage à 50 W pendant 300 s).

Pour la disposition (d) et tel qu'illustré dans le tableau IV-4, 13 % de la puissance micro-ondes incidente est dissipée en chaleur par l'eau située à la partie courbée des deux tubes en U. Deux points chauds apparaissent ainsi au niveau du réacteur. Les profils de température dans le cas des dispositions (a) et (b) se ressemblent. Les mêmes valeurs de puissances absorbées totales ont été enregistrées. La tranche du réacteur chauffée directement par micro-ondes, c'est-à-dire la partie la plus chaude, est plus large dans ces deux dispositions et le gradient de température le long du réacteur est nettement moins important (20 °C) que dans le cas des dispositions (c) et (d). Les tubes dans le réacteur sont perpendiculaires au vecteur du champ électrique, seul l'apport du fluide (immobile) dans le chauffage est différent. Dans le cas de la disposition (b), l'eau est plus chaude que le reste à deux endroits du réacteur, qui se situent au niveau des tubes aux deux extrémités du réacteur, due à une norme de champ électrique plus importante à ces emplacements.

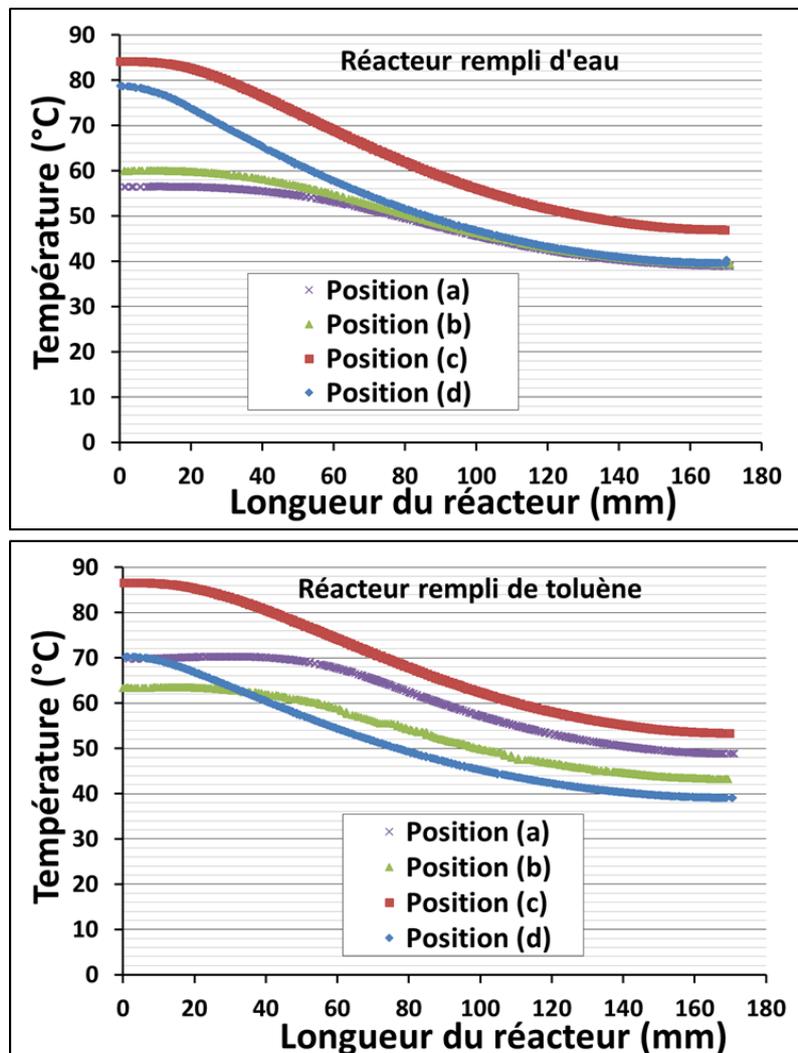


Figure IV-20. Profil de température le long d'une ligne droite traversant le long du réacteur à la moitié de son épaisseur et sa largeur (voir annexe V), après 300 s de chauffage avec 50 W.

Quelle que soit la nature diélectrique du fluide contenu dans le réacteur en disposition (c), la puissance globale micro-ondes dissipée ainsi que le profil général de la température sont similaires. Il en est de même pour la disposition (b). Ce qui diffère est qu'avec un fluide transparent aux ondes, la puissance dissipée dans le fluide est quasi-nulle. Pour la disposition (d), il n'y a plus de point chaud dans le toluène compte tenu que celui-ci est quasi-transparent aux ondes électromagnétiques. Nous avons également observé un taux d'ondes stationnaires plus élevé, impliquant une température moins importante dans le SiC que dans le cas de la disposition (c), néanmoins toujours avec un gradient de température aussi important. Il faut se rappeler que ces profils sont donnés pour un fluide stagnant. Il reste également à connaître l'effet qu'aura l'hydrodynamique du fluide sur le profil de température dans le réacteur pour les différentes dispositions.

La conclusion qui peut être tirée de cette étude est que la disposition du réacteur face à l'apport des ondes électromagnétiques est un facteur déterminant pour l'échauffement du fluide. Selon les bases de l'électromagnétisme (voir section III.2.5.a) la disposition la plus avantageuse est la disposition (a) où le réacteur ainsi que les tubes contenant le fluide sont parallèles au vecteur du champ électrique. Il a été montré dans la section IV-2.3, que le fluide s'échauffe rapidement à sa température finale sur la première moitié du tube U1 et maintient relativement cette température sur le reste du réacteur. Cela peut être un profil recherché pour mener des réactions chimiques, à une température de consigne précisément réglée.

L'introduction du réacteur selon l'axe de la propagation des ondes électromagnétiques, dispositions (c) et (d), a donné lieu à une zone de chauffage par micro-ondes plus étroite. Ceci implique dans certains cas l'apparition de points chauds dans le liquide. De plus, il n'y a pas la possibilité de faire une adaptation de la puissance dissipée, à moins qu'il y ait la présence d'un circuit dérivé adaptable.

Nous faisons le choix de mettre le réacteur SiC dans la disposition (a). Le grand côté du réacteur ainsi que les tubes sont parallèles au vecteur du champ électrique. On garde également le régime d'ondes stationnaires qui offre une efficacité de chauffage plus importante. Elle permet également une zone de chauffage direct par micro-ondes plus large. Les fluides froids entrant dans le réacteur vont essentiellement s'échauffer dans le premier canal, ce qui permettra d'atteindre la température souhaitée (fixée par la réaction) plus rapidement.

IV.2.4 Simulation du réacteur rempli d'un fluide en circulation

Sachant que la finalité du réacteur et la mise en place de réactions chimiques en continu, nous avons donc étudié l'influence de la circulation du milieu réactionnel sur la distribution du champ électrique dans le guide d'onde et le profil de température dans le réacteur et plus particulièrement au sein du fluide. Le réacteur prototype parallélépipédique, illustré dans la figure IV-1, contient deux canaux de forme U de 5 mm de diamètre interne et environ 28,5 cm de longueur chacun. Pour travailler en continu, deux agencements sont possibles. Le réacteur peut fonctionner avec les deux tubes U en parallèle de manière à avoir deux entrées et sorties différentes de fluide. Sinon, nous pouvons relier les deux tubes U, afin d'augmenter le temps de séjour du fluide dans le réacteur. Les deux configurations étudiées sont présentées dans la figure IV-21 : les deux tubes U en parallèles (2 entrées) puis en série (1 entrée). Les deux configurations entrée-sortie du fluide avec deux débits donc deux vitesses de fluide différentes ont été étudiées, puis comparées à celle du cas du fluide stagnant.

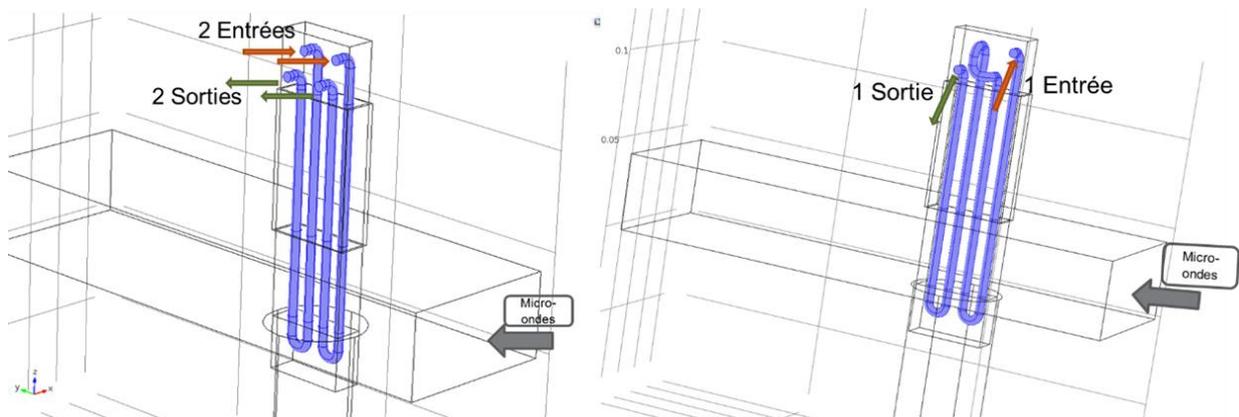


Figure IV-21. Schémas illustrant les deux configurations entrée-sortie de fluide étudiées. A gauche: 2 entrées-sorties. A droite : une seule entrée-sortie.

Le modèle défini dans la partie III.2.1 est utilisé. Les mêmes conditions de simulations que celles définies dans l'introduction de la section IV-2 sont utilisées dans cette étude, à l'exception que dans ce cas, la vitesse « u » imposée à l'entrée du fluide est non nulle. Le réacteur est supposé être à pression atmosphérique. Aucune contrainte n'est imposée à la circulation du fluide.

La gamme de débit, temps de séjour et le Reynolds des fluides étudiés (eau, éthanol, toluène) dans le réacteur SiC sont donnés dans le tableau IV-5. Nous apercevons, d'après les valeurs du Reynolds (< 2000), qu'effectivement l'écoulement du fluide dans le réacteur est laminaire.

Débit (ml/min)	Vitesse (cm/s)	Temps de séjour (s)	Eau	Toluène	Ethanol
			Re	Re	Re
5	0,42	134,3	21,2	31,2	13,9
10	0,84	67,1	42,4	62,7	27,9
20	1,69	33,5	84,7	124,7	55,8
40	3,39	16,7	169,4	249,5	111,6
80	6,79	8,3	338,8	498,9	223,2

Tableau IV-5. Vitesses, temps de séjours et Reynolds du fluide dans le réacteur SiC.

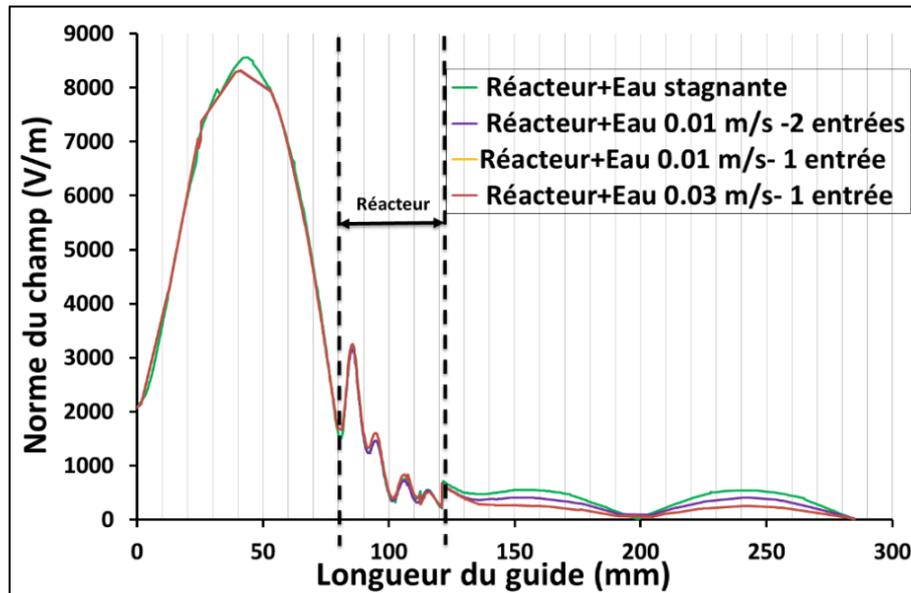


Figure IV-22. Profil de la norme du champ électrique (à $t = 0$ s) dans le guide d'onde selon la coupe linéaire longitudinale (Même ligne de coupe que la figure IV-7).

La figure IV-22 résume les résultats des simulations du champ électrique obtenus dans le guide d'ondes, dans le cas où le réacteur est rempli d'eau. Ces simulations nous ont permis de vérifier que, pour une température donnée, ni la configuration des entrées-sorties du fluide, ni le débit n'exercent une influence sur la distribution du champ électrique dans le guide d'onde et dans le réacteur. De ce fait, la vitesse du fluide n'impacte pas la puissance absorbée par le système. Les pourcentages de la puissance micro-ondes dissipée à $t = 0$ s sont bien identiques à ceux enregistrés dans la partie IV.2.1. Dans un applicateur donné, seules les proportions volumiques de la charge à chauffer et ses propriétés diélectriques impactent le champ et la dissipation de l'énergie électromagnétique. Sachant que ces dernières sont fonction de la température, une évolution temporelle est à prévoir tant qu'un régime permanent n'est pas atteint. Si l'écoulement du fluide ne perturbe pas le profil du champ électrique dans le guide d'onde, ce n'est pas pour autant le cas des profils de température dans le réacteur.

IV.2.4.a Configuration deux entrées-sorties

Les profils de température simulés de l'ensemble réacteur/fluide avec les deux tubes en U en parallèles (figure IV-23) sont présentés pour trois fluides, l'eau, le toluène et l'éthanol. La figure IV-24 représente l'évolution de la température du fluide à la sortie du canal U. L'allure des courbes est interprétée en se basant sur les conclusions des parties IV.2.1 et III.3.1.

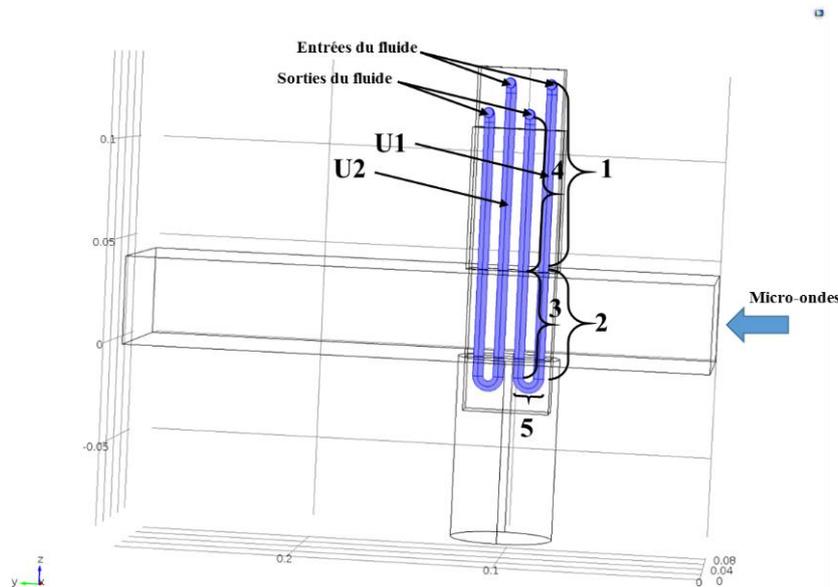


Figure IV-23. Schéma illustrant le réacteur SiC avec la configuration deux entrées-sorties.

Pendant les premières secondes du chauffage micro-ondes, l'élévation de température de l'eau et l'éthanol, mesurée à la sortie du tube U1, est plus rapide que celle du toluène, bien que la chaleur spécifique de ce dernier soit plus faible. En effet, l'eau et l'éthanol s'échauffent par eux-mêmes en absorbant une partie de l'énergie micro-ondes (tableau IV-2). La différence de température entre le tube U1 et U2 est une conséquence de l'atténuation que subit le champ électrique, notamment par l'eau (tableau IV-1). La norme du champ au niveau du tube U1 est plus élevée et de ce fait la puissance qui y est dissipée est plus importante. Cet écart est moins prononcé que dans le cas du toluène qui a un facteur de pertes proche de zéro et qui n'est chauffé que par le SiC. Dans le cas de l'eau, l'allure de la courbe (vitesse de chauffe plus faible) montre que dans le tube U2, l'eau est chauffée principalement par le SiC. Le toluène et l'éthanol atteignent une température plus élevée, non seulement parce que la puissance micro-ondes absorbée totale est plus importante que dans le cas de l'eau, mais aussi en raison de leur faible terme d'accumulation par rapport à celui de l'eau (Voir Eq.III.21). L'échauffement de chaque fluide reste dépendant de ses propriétés thermodynamiques (telle que la chaleur spécifique).

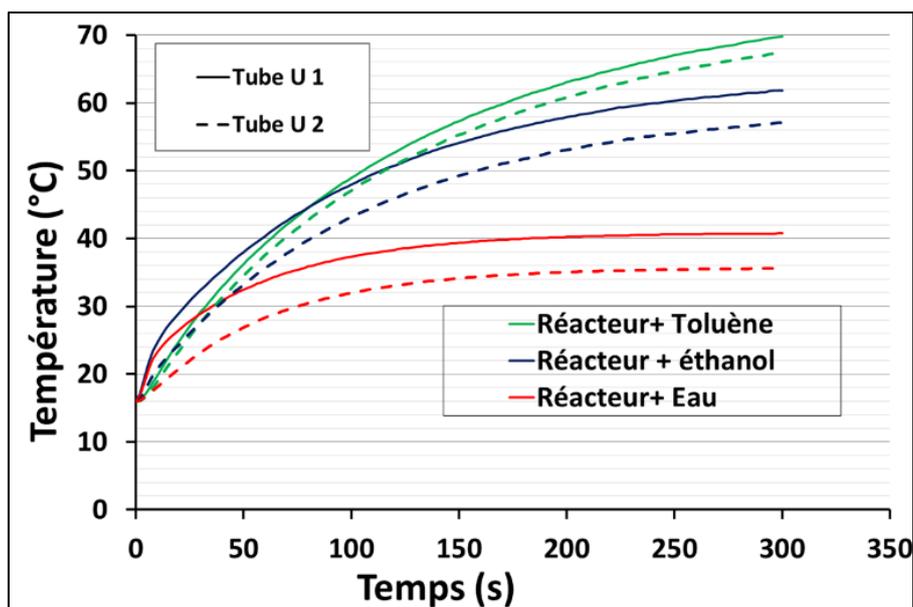


Figure IV-24. Température du fluide à la sortie du tube U1 et U2, avec un débit de 35 ml/min. Puissance micro-ondes incidente à 2,45 GHz : 150 W.

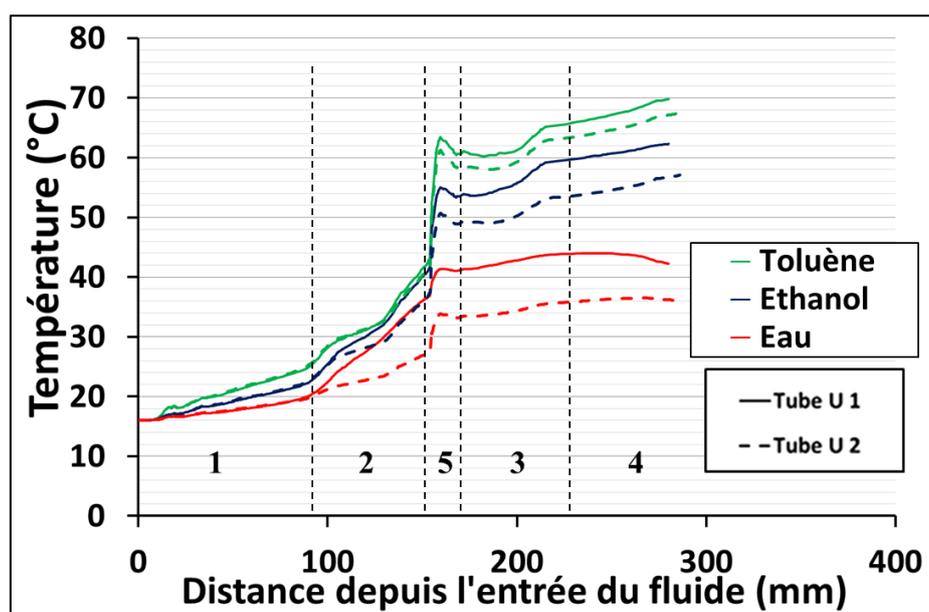


Figure IV-25. Température du fluide au centre des tubes U1 et U2 à 300 s de chauffage, le long de la distance parcourue par le fluide dans le réacteur (depuis l'entrée à la sortie du tube). Débit du fluide 35 ml.min⁻¹. Puissance micro-ondes incidente à 2,45 GHz : 150 W.

Les courbes de la figure IV-25 illustrent la température du fluide au centre du canal, depuis son entrée jusqu'à la sortie du réacteur avec une vitesse de 0,03 m.s⁻¹, après un chauffage de 300 s à 150 W. Elles montrent que le fluide s'échauffe principalement dans la 1^{ère} moitié du tube U. Pour mieux comprendre le parcours du fluide dans les tubes U, nous avons tracé le profil de température au niveau de la moitié de l'épaisseur du réacteur, comme représenté dans la

figure IV-26. Nous retrouvons le gradient de température observé précédemment le long du réacteur (section IV-2.1-b). Seule la partie du réacteur situé au niveau de guide d'onde s'échauffe directement en interagissant avec les micro-ondes. Le champ électrique est atténué à mesure qu'il traverse la largeur du réacteur. Nous notons que la température dans le SiC est légèrement plus élevée sur la partie qui se trouve du côté de l'alimentation micro-ondes. Le reste va s'échauffer par diffusion de la chaleur, induisant ainsi un certain gradient de température dans le réacteur SiC. Dans la majorité de son parcours, le liquide s'échauffe principalement par diffusion de la chaleur depuis le SiC, expliquant ainsi la présence de couches limites à la paroi des canaux.

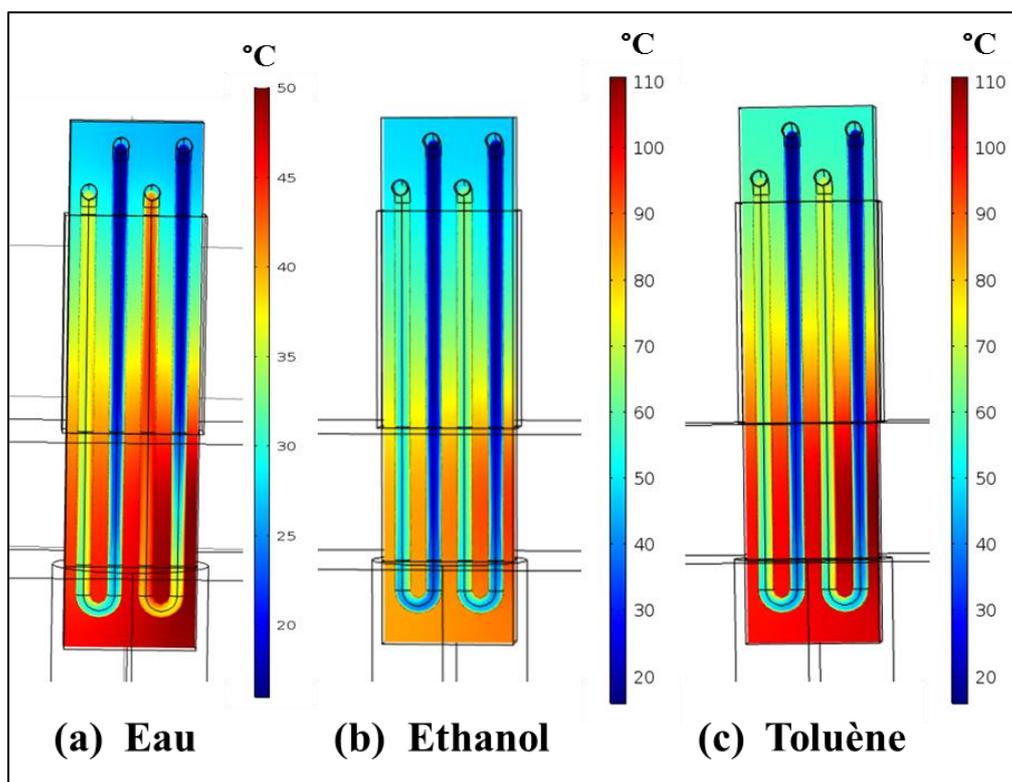


Figure IV-26. Profils de température (en °C) à 300 s de chauffage, selon une coupe planaire transversale dans le réacteur à la moitié de son épaisseur. Les tubes du réacteur sont remplis de fluide en circulation avec un débit de $35 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Puissance micro-ondes incidente: 150 W.

Le tube U a été divisé en 5 zones au total (Figure IV-23). La zone 1 est délimitée par l'entrée du fluide dans le tube U et la paroi supérieure du guide d'onde. Dans cette partie le champ est quasi-nul et le fluide froid entrant s'échauffe légèrement par conduction depuis le SiC. La zone 2, représentant la 1ère partie du tube U qui interagit directement avec les micro-ondes, ce qui explique la montée en température rapide du fluide dans cette zone. L'intensité du champ, au niveau de la zone 2 du tube U1, est plus importante que le reste (zone 3 U1, zone 2 et 3 de

U2) compte tenu de l'atténuation que celui-ci va subir en traversant la largeur du réacteur. L'élévation de la température du fluide dans cette partie sera d'autant plus importante que le ϵ_r'' du fluide est élevé, et son terme d'accumulation faible ($\rho.C_p$). La zone 5 est la partie arrondie du tube en U. Une élévation brusque et chaotique de la température au centre du tube est prédite par la simulation, particulièrement pour l'éthanol et le toluène. Les fluctuations de température sont en réalité dues aux perturbations des lignes de courant dans la partie incurvée du tube (figure IV-27) et qui modifient les couches limites formées sur les parois des tubes. Dans la zone 3, le fluide continue à s'échauffer lentement exclusivement par conduction depuis le SiC ou maintient sa température. La zone 4, représente la tranche du canal hors champ, que le fluide traverse avant la sortie du réacteur. Dans cette partie le chauffage se fait uniquement par diffusion de la chaleur depuis le SiC. Dans le cas où le fluide s'échauffe directement en absorbant l'énergie électromagnétique (tel que l'eau) et que sa température est supérieure à celle du SiC, alors dans cette partie du réacteur le fluide a tendance à perdre un peu de sa chaleur au profit du SiC.

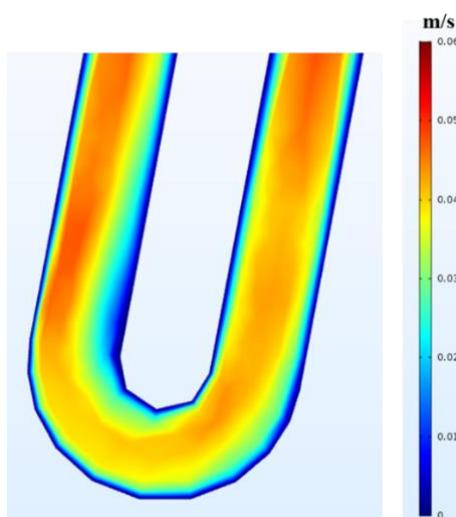


Figure IV-27. Coupe planaire selon le plan (yz) de la norme de la vitesse du fluide. Cas du Toluène à 35 ml.min^{-1} , après 300 s de chauffage à 150 W.

IV.2.4.b Configuration une entrée-une sortie

Le temps de séjour d'un milieu réactionnel dans le réacteur en SiC peut être doublé en reliant les deux tubes U (figure IV-28). Des simulations de chauffage de ce réacteur rempli d'eau ou de toluène ont été réalisées selon les conditions illustrées ci-dessus dans la partie IV-2. Le graphique ci-dessous représente les profils de température du fluide au centre des canaux après 300 s de chauffage à 100 W.

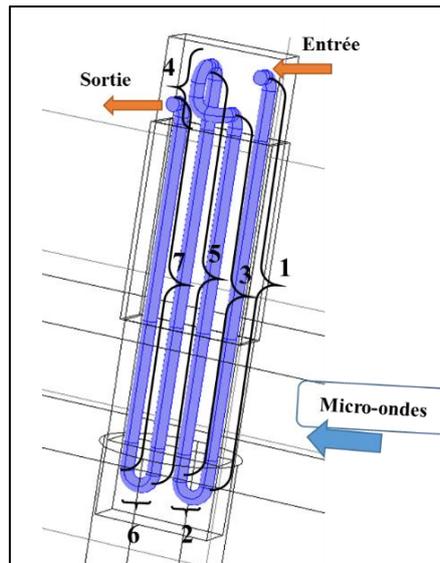


Figure IV-28. Schéma du réacteur SiC avec la configuration une entrée-sortie du fluide.

La figure IV-29 démontre que l'échauffement du fluide, quelle que soit sa nature, a lieu principalement dans le premier tube U et plus particulièrement la zone 1 (1ère moitié du premier tube U). Cette température sera alors pratiquement maintenue dans le reste du réacteur. Cela est très intéressant pour des applications en chimie. Dans notre cas, uniquement un quart du temps de séjour est nécessaire pour atteindre la température souhaitée. Le reste du temps de séjour permettra le déroulement de la réaction avec un maintien de cette température, à un niveau assez élevé.

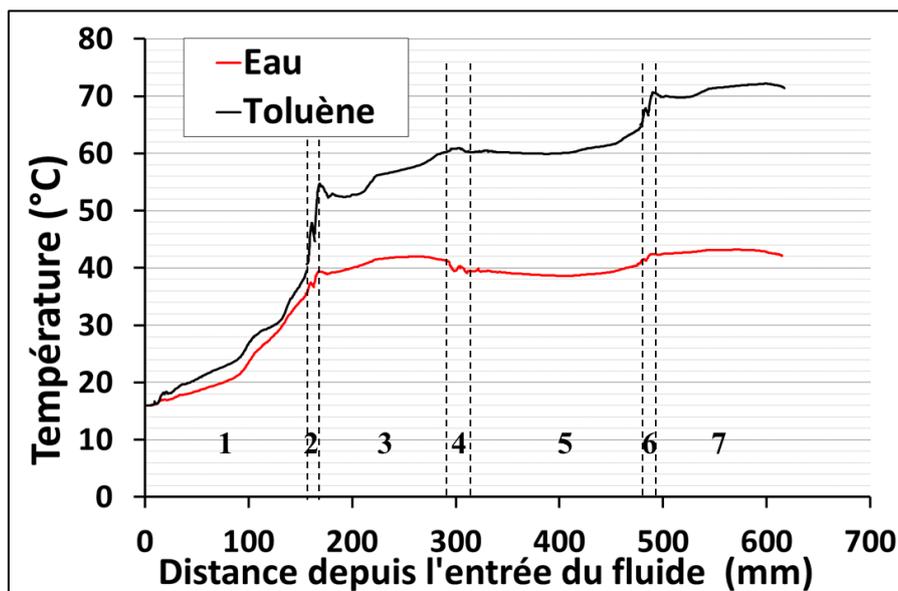


Figure IV-29. Température du fluide au centre des canaux à 300 s de chauffage, le long du réacteur (depuis son entrée jusqu'à sa sortie). Débit du fluide 35 ml.min⁻¹. Puissance micro-ondes incidente à 2,45 GHz : 100 W.

Les mêmes pourcentages des puissances absorbées que dans le tableau IV-2 sont prédits. L'échauffement du fluide est quasi-proportionnel à la puissance incidente. Le débit du fluide affecte l'échauffement de celui-ci, comme présenté dans la figure IV-30. Un débit plus faible implique un temps de séjour plus important dans le réacteur et donc des échanges de chaleur importants. Pour un fluide peu absorbant des ondes, tel que le toluène, plus le temps de séjour dans le réacteur est élevé, plus la température sera plus proche de celle du SiC. Néanmoins, si le débit est suffisamment faible, le fluide va également se refroidir lors de son passage à travers la partie du réacteur située à l'extérieur du guide d'ondes. Dans le réacteur, le transfert de chaleur entre le SiC et le fluide se fait dans les deux sens. D'autre part, pour un fluide tel que l'eau, capable de chauffer directement par micro-ondes, sa température dans la partie 3 devient supérieure à celle du SiC. Ce fluide va échanger sa chaleur avec le SiC (dès la zone 3), spécialement dans la zone hors micro-ondes et donc se refroidir. Par ailleurs, plus le débit est important, moins l'eau perd son énergie thermique au profit du SiC (figure IV-30).

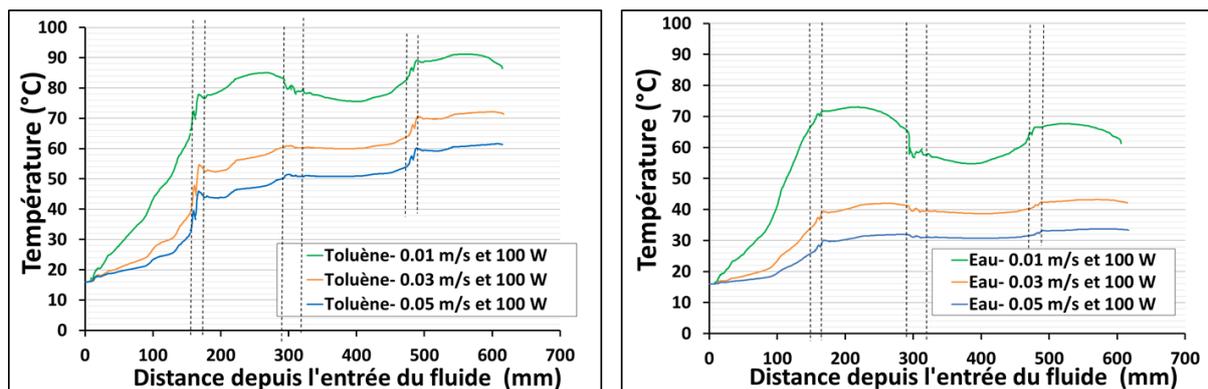


Figure IV-30. Température du fluide au centre des canaux à 300 s de chauffage, le long de la distance parcourue par le fluide dans le réacteur, à différents débits de fluide. A gauche pour le toluène et à droite pour l'eau. Puissance micro-ondes incidente à 2,45 GHz : 100 W.

En conclusion de cette partie, le réacteur prototype doit permettre de chauffer efficacement et à des températures élevées des fluides de nature diélectrique différente (70 °C pour le toluène et 62 °C pour l'éthanol), malgré un très court temps de séjour dans le réacteur (Tableau IV-5) et une puissance micro-ondes relativement faible. La simulation/modélisation nous a permis l'obtention de nombreuses données difficilement ou non accessibles expérimentalement. Dans le cas d'un fluide transparent aux ondes, l'échauffement s'effectue uniquement par transfert thermique depuis le SiC. D'autre part, pour un fluide absorbant des ondes, en plus de l'échauffement du fluide par transfert thermique depuis le SiC, il s'ajoute un terme source de chaleur électromagnétique qui est indépendant du débit de fluide. L'échauffement du fluide

dans le réacteur va dépendre principalement de ses propriétés thermodynamiques. Une parfaite homogénéité de la température pour le fluide circulant dans le réacteur n'a pu être obtenue, et ceci malgré la bonne conduction et diffusivité thermique du SiC BOOSTEC®. Cependant, l'atout majeur du réacteur SiC est que tout type de fluide peut être éventuellement chauffé dans la première partie du premier tube en U à un niveau de température élevé. Cette température est ensuite maintenue, dans un intervalle de quelques degrés, sur le reste du réacteur. Ce qui rend ce prototype utilisable et très intéressant pour la mise en place de réactions chimiques.

IV.2.5 Minimisation de la puissance micro-ondes réfléchie

La remarque la plus importante de cette partie est que dans la disposition (a), que nous avons sélectionnée comme étant la plus favorable dans notre étude, si le fluide circulant dans le réacteur possède un ϵ_r' élevé, alors le taux d'ondes réfléchies sera relativement important, réduisant ainsi le gain d'énergie. Afin de minimiser le taux d'ondes réfléchies dans notre système, nous avons avec l'aide de M. DELMOTTE inséré un adaptateur d'impédance à notre installation micro-ondes, afin d'adapter les impédances dans le guide. Il est placé sur le guide d'ondes avant la charge à chauffer. Il s'agit d'un Té hybride ou Té E-H, sous forme de deux branchements secondaires, un dans le plan du champ électrique et l'autre dans celui du champ magnétique, munis chacun d'un court-circuit réglable (figure IV-31).

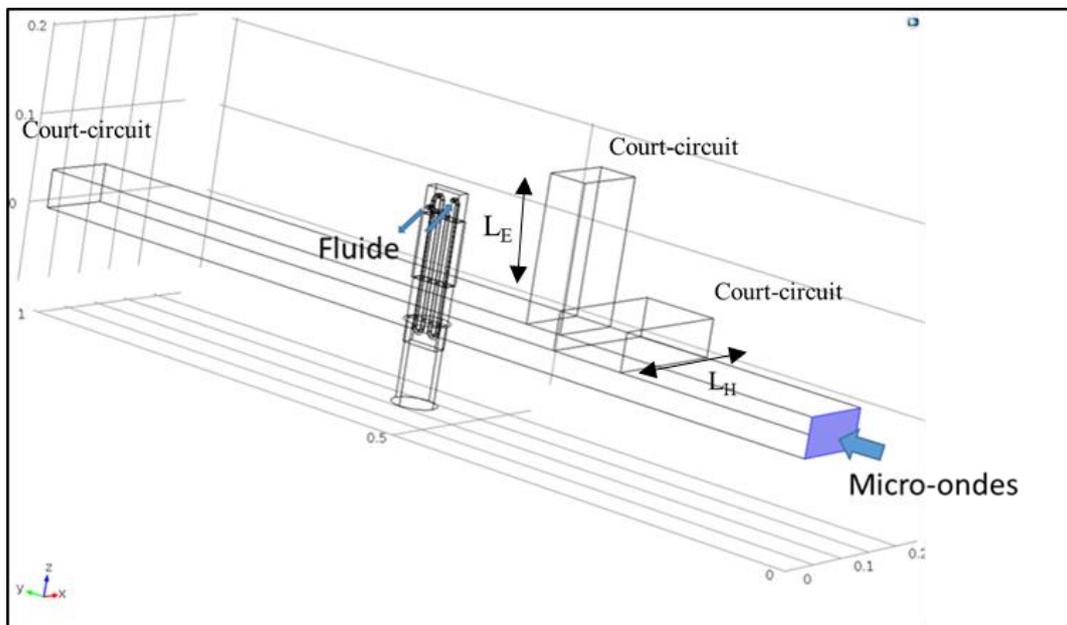


Figure IV-31. Schéma du système simulé illustrant le réacteur plaque ($170 \times 42 \times 15 \text{ mm}^3$) dans le guide d'onde rectangulaire avec le montage Té E-H.

Nous avons alors effectué des simulations avec ce nouveau montage incluant le Té E-H (figure IV-31) du chauffage du réacteur SiC avec deux fluides en circulation : l'eau et l'éthanol. La position de chaque court-circuit par rapport au réacteur est optimisée dans le but réduire significativement la puissance réfléchie. Les simulations préliminaires nous ont permis de constater que la position du court-circuit principal au bout du guide d'ondes par rapport au réacteur n'avait désormais plus d'influence sur l'impédance du réacteur. Il reste donc à accorder les deux courts circuits du Té E-H afin d'avoir un minimum de puissance réfléchie par notre système. Une étude paramétrique sur la longueur de chaque branche (L_E et L_H) du Té E-H, a été réalisée. Nous avons procédé à l'optimisation de L_E puis L_H , selon une méthode itérative, avec un pas de 1 mm et pour des longueurs comprises entre 10 cm et 30 cm. Par exemple pour le réacteur prototype rempli d'eau nous obtenons une puissance absorbée de 99,6 % pour des valeurs de L_E et L_H de 16,0 cm et 15,4 cm respectivement.

La norme du champ le long du guide d'ondes muni du montage Té E-H, avec les positions optimisées pour les courts-circuits est représentée en échelle de fausses couleurs dans la figure IV-32. Nous observons que les ondes réfléchies par l'interface du réacteur sont déviées vers les deux circuits dérivés du montage Té E-H. Elles sont réfléchies par le court-circuit de chaque branche puis redirigées vers le réacteur. Les ondes réfléchies par l'ensemble réacteur et adaptateur d'impédance sont très faibles, c'est pour cela qu'il n'y a pratiquement pas de régime d'onde stationnaire entre la source micro-ondes et le montage Té E-H.

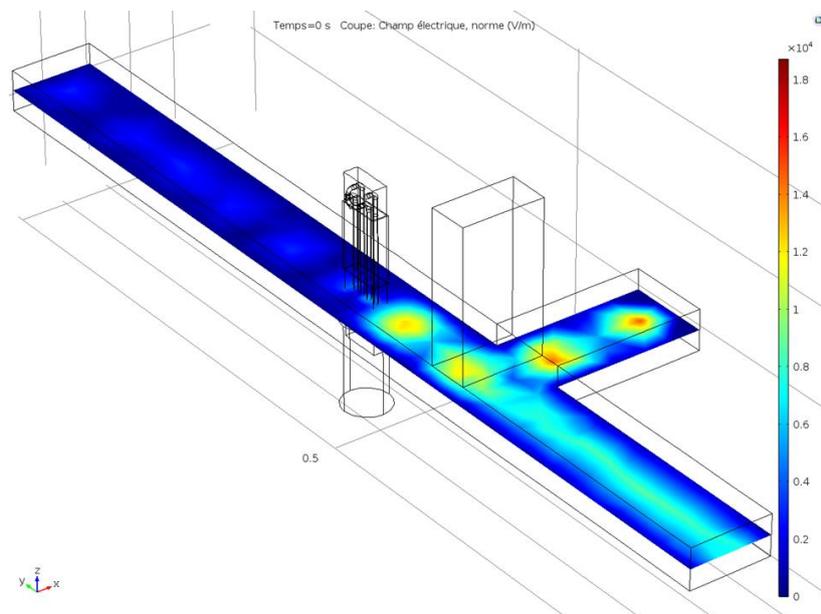


Figure IV-32. Coupe dans le plan (xy) centrée à la mi-hauteur du guide illustrant la distribution du champ électrique (à $t = 0$ s) dans le guide contenant le réacteur rempli d'eau avec un débit de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Puissance incidente 100 W.

Le gain énergétique obtenu après l'ajout de l'adaptateur d'impédance est loin d'être négligeable. 36 % de la puissance incidente a été récupérée dans le cas de l'eau et 12 % dans le cas du toluène. Ce sont les valeurs de la puissance réfléchie par le réacteur dans le cas du montage sans Té E-H. La figure IV-33 démontre l'échauffement du fluide au cours de sa traversée du réacteur avec un débit de 35 ml/min (après 300 s de chauffage à 100 W), avant et après l'ajout du montage Té E-H pour les mêmes conditions de simulations. Que ce soit l'eau ou le toluène, nous avons pu remarquer une différence de température atteinte de plus de 10 °C. L'ajout du montage Té E-H a non seulement permis d'augmenter le gain d'énergie en minimisant les ondes réfléchies (énergie perdue), mais aussi de réduire l'effet de la nature du fluide sur les performances énergétiques du système. En effet, désormais quelle que soit la constante diélectrique du fluide, l'efficacité du chauffage micro-ondes est de plus de 99 %. Reste à vérifier l'efficacité de l'adaptateur Té E-H expérimentalement.

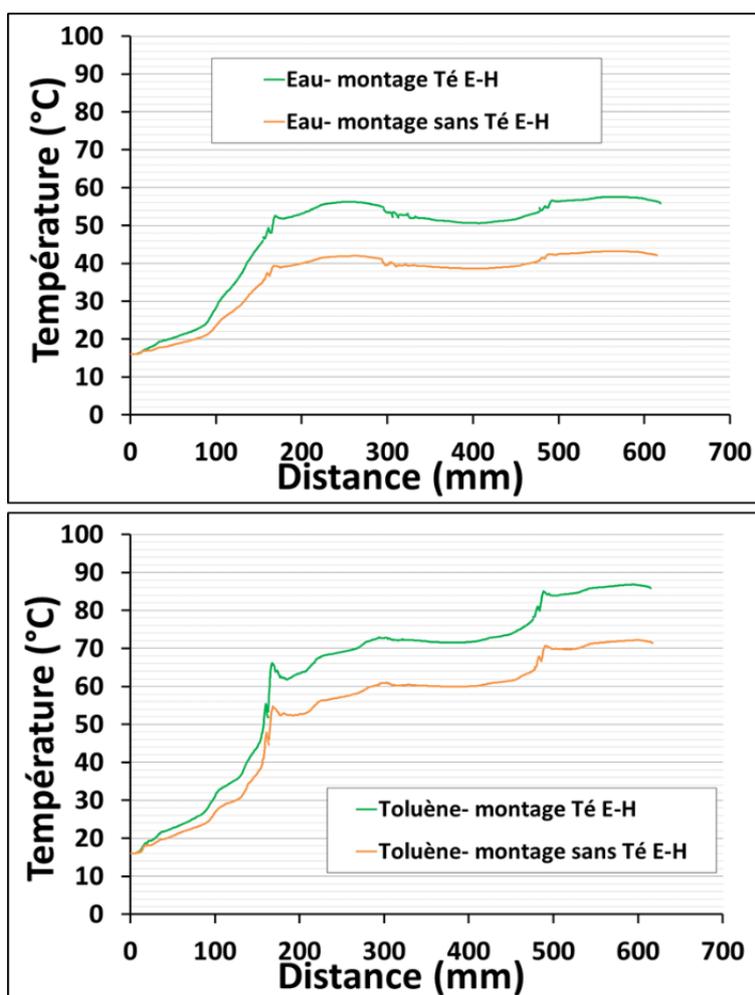


Figure IV-33. Température du fluide au centre des tubes U à 300 s de chauffage, le long de la distance parcourue par le fluide dans le réacteur (depuis l'entrée à la sortie du réacteur). Débit du fluide 35 ml.min⁻¹. Puissance micro-ondes incidente à 2,45 GHz : 100 W.

IV.3 Performances thermiques du réacteur prototype

Dans cette partie nous avons testé expérimentalement le réacteur en SiC conçu, dans des conditions expérimentales variées, avec les trois fluides de nature diélectrique différente utilisés dans l'ensemble de ces travaux de recherche : l'eau, l'éthanol et le toluène. Les essais expérimentaux effectués sur le réacteur SiC doivent permettre de valider les prédictions de la simulation et de cerner les limitations de cette première version du réacteur prototype. Il est essentiel de tester sa capacité à convertir et transférer la chaleur au fluide.

IV.3.1 Configuration d'un seul réacteur avec une entrée-une sortie

Le banc expérimental utilisé est celui défini dans la partie IV.2.5 où le grand côté du réacteur est positionné verticalement dans le guide d'onde parallèle à l'axe des deux pièges à ondes (figure IV-34). Le fluide est mis en circulation avec une pompe volumétrique à piston (ELDEX – OPTOS Series) ayant une gamme de débit entre 0,02 et 80 ml.min⁻¹. Pour mesurer et suivre l'évolution de la température du fluide, des sondes PT100 ont été placées à chaque orifice du réacteur. Les deux tubes en U sont connectés en série et la liaison se fait avec un tube en téflon d'environ 6 cm de longueur et 1,4 mm de diamètre externe. La température de surface du réacteur SiC dans la tranche se situant au niveau de la partie médium de l'applicateur (figure IV-35) est mesurée à l'aide d'une fibre optique. Le capteur de température est inséré dans l'un des orifices se situant à la surface du réacteur. Dans cette configuration, l'entrée du fluide se fait du côté du générateur.

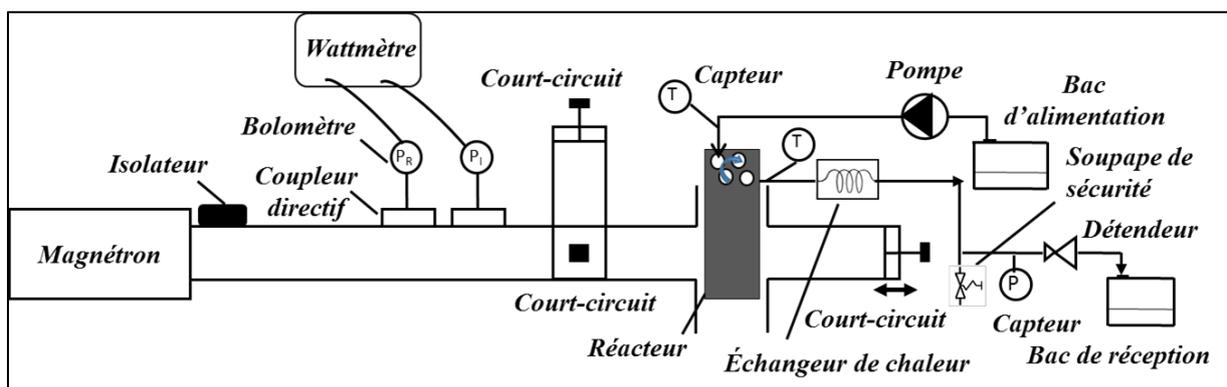


Figure IV-34 . Schéma de principe de l'installation micro-ondes avec le montage Té E-H.

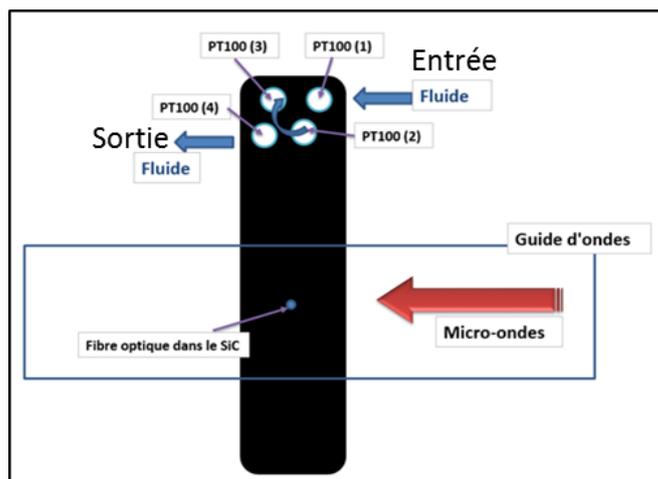


Figure IV-35. Schéma illustrant la position des capteurs de température, ainsi que le sens d'écoulement du fluide et de l'apport des micro-ondes.

Pour chaque expérience les puissances émise et réfléchie sont également mesurées grâce au coupleur directif bidimensionnel et aux deux bolomètres reliés au wattmètre. Ainsi on pourra calculer la puissance micro-ondes dissipée par le réacteur. Les deux courts-circuits réglables de l'adaptateur d'impédance Té E-H, seront toujours positionnés de manière à ce que la puissance micro-ondes réfléchie soit inférieure à 1 W, valeur égale à l'incertitude de mesure. Le système est mis sous une pression de 7 à 9 bar. Un programme LabVIEW est utilisé pour effectuer l'acquisition des données.

Les expériences préliminaires ont démontré que les résultats de température et puissance obtenues sont très répétables. L'erreur sur la mesure de la température et la puissance sont estimées à ± 1 °C et ± 1 W respectivement. L'élévation de la température des trois fluides étudiés (eau, éthanol et toluène) et la puissance absorbée par le système ont été enregistrées pour différents débits de fluides (de 10 à 40 ml.min⁻¹) et différentes puissances micro-ondes appliquées (de 50 W à 150 W). Le volume de fluide dans le réacteur est 11,2 ml. Dans la gamme du débit étudié, le temps de séjour du fluide dans le réacteur est entre 16,8 s et 67 s. Le Reynolds est estimé entre 40 et 170 pour l'eau, entre 60 et 115 pour l'éthanol et entre 20 et 150 pour le toluène, correspondant à des régimes d'écoulement laminaire. Pour toutes nos expériences quelle que soit la nature diélectrique du fluide, nous obtenons une puissance réfléchie dans le système inférieure à 1 %. Ainsi, l'efficacité du montage Té E-H est validée expérimentalement, avec une efficacité énergétique du chauffage micro-ondes de plus de 99 %. Les températures enregistrées par les différents capteurs de température sont représentées sur la figure IV-36. Sachant que le temps de séjour du fluide dans le réacteur est estimé à 16,8 s, nous obtenons un chauffage efficace du fluide quelle que soit sa nature diélectrique.

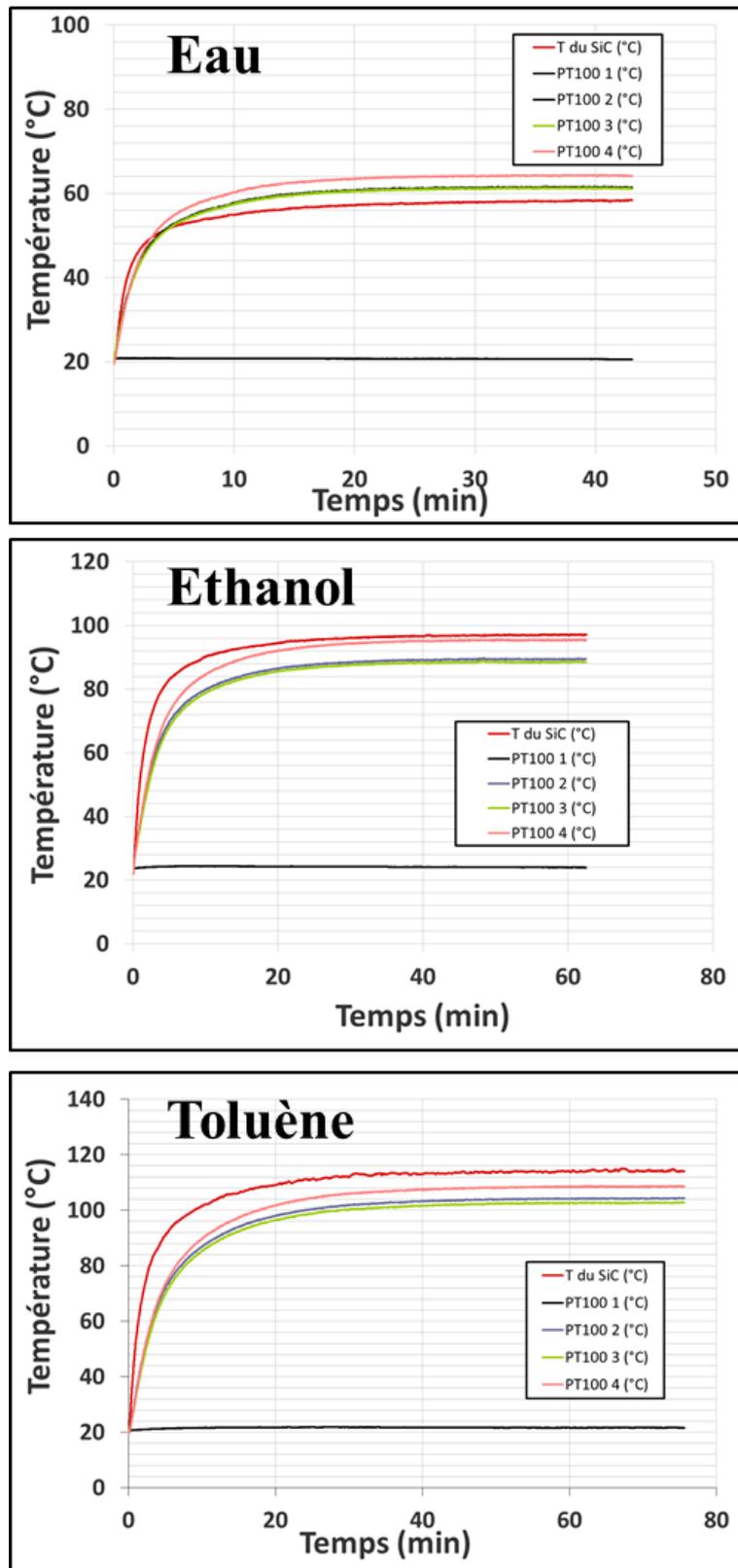


Figure IV-36. Températures expérimentales du SiC et dans le fluide pour l'eau, l'éthanol et le toluène, pour un débit de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et une puissance incidente 150 W à $2,45 \text{ GHz}$. Le positionnement des capteurs de température est illustré dans la figure IV-35.

L'échauffement se fait essentiellement dans le premier tube U, comme le montre le suivi de PT100 2, c'est-à-dire dans la première moitié de son parcours dans le réacteur, puis se maintient ou chauffe encore légèrement dans le deuxième tube U. Dans ces conditions de puissance micro-ondes incidente et débit de fluide, la température de l'eau enregistrée à la sortie des tubes U1 et U2 (PT100 2 et 4), est plus chaude que celle de la surface du SiC, qui est pour rappel mesurée en un point précis (température locale). La température de sortie de l'éthanol ou du toluène quant à elle est moins chaude que celle du SiC en ce même point. L'élévation de la température du fluide va dépendre essentiellement de ses propriétés thermodynamiques. La température à la sortie du tube U1 (PT100 2) et celle à l'entrée du tube U2 (PT100 3) sont quasi-identiques. Dans ces conditions, les pertes thermiques au niveau du tube (en téflon) de raccordement des deux tubes U sont négligeables.

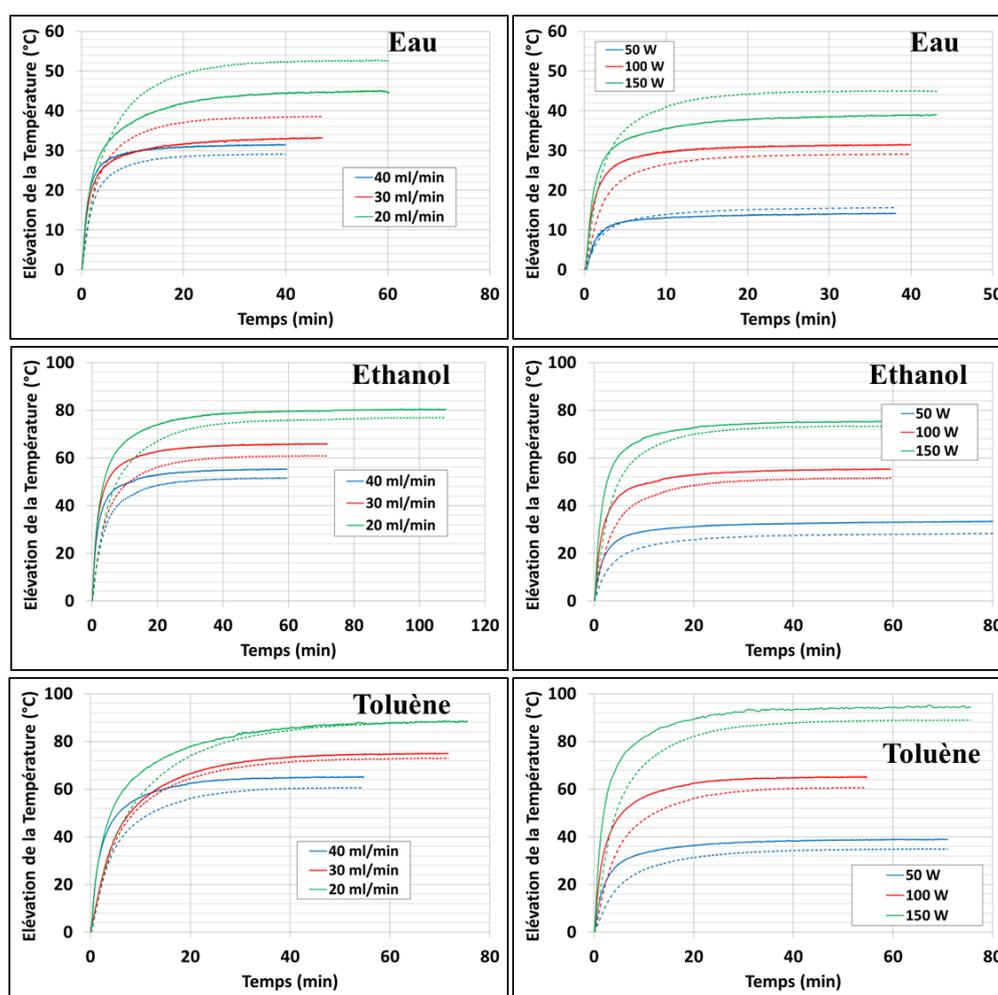


Figure IV-37. Elévation de la température du SiC (trait plein) et de sortie du fluide (trait discontinu) pour l'eau, l'éthanol et le toluène. A droite : pour un débit de fluide de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et différente puissance micro-ondes incidentes. A gauche : pour une puissance incidente de 100 W et à des différents débits du fluide.

L'élévation de la température entre l'entrée et la sortie du fluide (ΔT_s) pour les trois fluides étudiés est tracée dans la figure IV-37 pour différents débits de fluides et différentes puissances micro-ondes appliquées. Elles ont été comparées à l'élévation de la température du SiC (ΔT_{SiC}) correspondantes. Nous retrouvons les tendances classiques de la thermique. En effet, l'élévation de la température de sortie du fluide est d'autant plus élevée que la puissance micro-ondes appliquée est importante et que le débit du fluide est faible. Nous observons une proportionnalité directe entre l'élévation de la température du fluide, ΔT_s , et la puissance absorbée, ce qui sera vérifiée plus loin dans cette étude (Voir Eq. IV-27).

Pour des conditions expérimentales similaires, l'échauffement du toluène est supérieur à celui de l'éthanol puis de l'eau, ce qui est dû à leurs propriétés thermodynamiques. L'élévation de la température est d'autant plus grande que le terme d'accumulation du fluide est faible ($\rho \cdot Cp$).

$$(\rho \cdot Cp)_{eau} = 2,15 (\rho \cdot Cp)_{ethanol} = 3,16 (\rho \cdot Cp)_{toluène} \quad \text{Eq. IV-1}$$

En calculant la puissance qui a été nécessaire à l'échauffement du fluide (P_f), selon l'équation IV-2, nous obtenons une puissance plus élevée pour l'eau que celle pour l'éthanol et puis le toluène. Des résultats similaires à ceux obtenus à partir du creuset en SiC (section III.4.1).

$$P_{fluide} = \dot{m} \cdot C_{Pf} \cdot (T_s - T_e)_f \quad \text{Eq. IV-2}$$

Comme mentionné ci-dessus, l'entrée du fluide se fait du côté de l'apport des micro-ondes. Nous dénommons ce système comme étant un système à « co-courant » car le fluide circule entre l'entrée et la sortie du réacteur dans le sens de la propagation des ondes. Nous avons également réalisé des expériences avec un système à « contre-courant », ce qui signifie que nous avons inversé l'entrée et la sortie du fluide dans le réacteur SiC (et inversé les capteurs de température également). Ceci a été réalisé dans le but de savoir s'il y a ou non un système entrée-sortie fluide optimum. L'élévation de la température dans le fluide et dans le SiC dans le système « contre-courant » a été ensuite comparée à celle dans un système à « co-courant » (figure IV-38). La comparaison entre les deux systèmes met en avant que le fluide atteint plus rapidement sa température finale dans le cas du système co-courant. D'après les simulations précédentes, nous avons pu observer que la partie du réacteur qui est du côté des ondes est plus chaude que le reste. Dans le système « co-courant » le fluide froid rencontre la partie la plus chaude du SiC en premier et s'échauffe plus rapidement que si il était introduit par l'autre côté qui est une partie moins chaude du réacteur. De ce fait, si notre but est d'atteindre une température de consigne le plus rapidement possible au sein du réacteur, alors il faudra privilégier le système à « co-courant ».

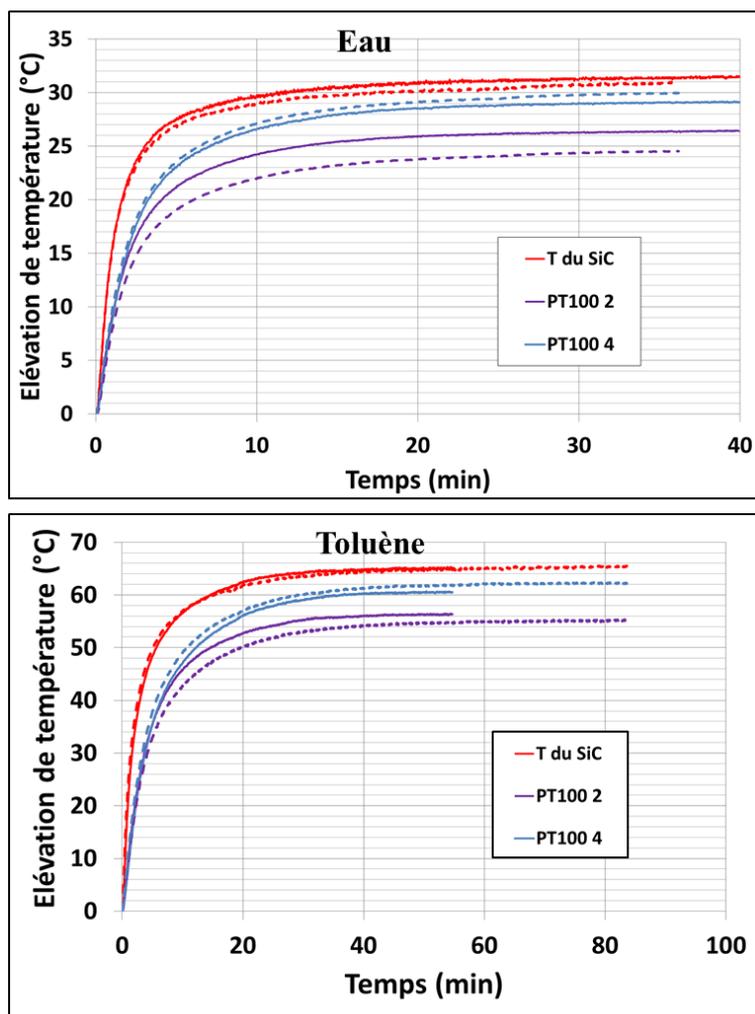


Figure IV-38. Elévations expérimentales de la température du SiC et dans le fluide pour l'eau et le toluène, pour un débit de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et une puissance incidente 100 W à $2,45 \text{ GHz}$. Trait plein : système à co-courant, trait discontinu : système à contre-courant.

IV.3.2 Configuration de deux réacteurs en série

Considérant que les temps de séjour dans le réacteur sont courts, nous avons envisagé d'assembler deux réacteurs en série. Deux réacteurs parallélépipédiques en SiC identiques sont collés l'un à l'autre afin de garantir une bonne conductivité thermique entre les deux. Cependant, le système d'étanchéité (la tête métallique en U) de chaque réacteur est assez volumineux et ne permet pas de coller les réacteurs tête à tête. De ce fait les réacteurs sont positionnés tête-bêche comme illustré dans la figure IV-39. De nouveaux pièges à ondes (supérieur et inférieur) ont été conçus avec une section rectangulaire légèrement supérieure à celle des deux réacteurs collés (de 2 mm) et une hauteur de 7 cm . Chaque réacteur est introduit à travers un piège à ondes.

Le fluide circule en série dans les deux réacteurs. Les deux réacteurs sont liés par un tube en téflon de 29 cm de longueur et 1,4 mm de diamètre interne. Ce tube de liaison est situé en dehors du guide d'onde. Le volume total occupé par le mélange réactionnel dans ce système est de 24,1 ml. Des capteurs de température sont placés à l'entrée et à la sortie de chaque réacteur (figure IV-39). L'équipement micro-ondes reste identique à celui décrit dans la partie IV.3.1.

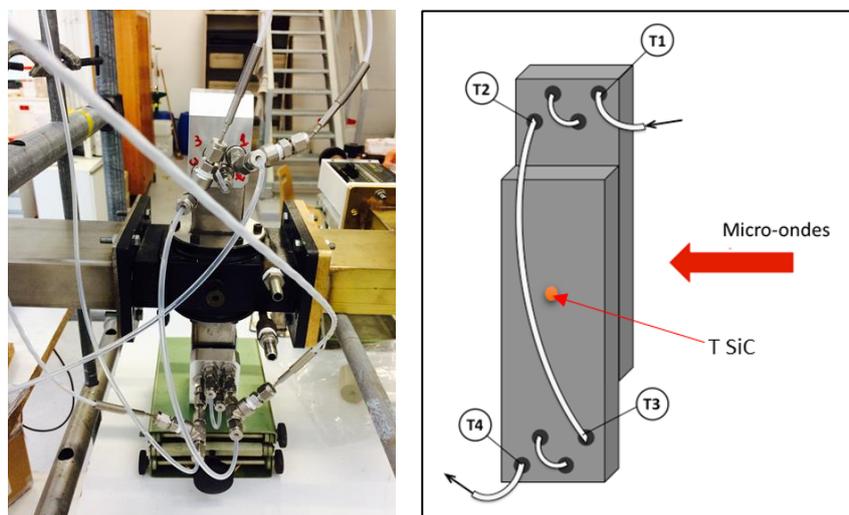


Figure IV-39. Image et schéma des deux réacteurs en série illustrant la position des capteurs de température, ainsi que le sens d'écoulement du fluide et de la propagation des micro-ondes.

La figure IV-40 représente l'élévation de la température à la surface du SiC (température locale dans le 1er réacteur) et de sortie du fluide dans les deux configurations, dans des conditions de débit et puissance micro-ondes similaires. Nous constatons que l'élévation de la température dans le cas d'un seul réacteur est nettement plus élevée que dans le cas de deux réacteurs. Ce qui est logique, car nous avons deux fois plus de masse à chauffer avec la même puissance micro-ondes. Nous avons également une plus grande surface en contact avec l'extérieur dans le cas de deux réacteurs, de ce fait les pertes thermiques ne sont pas identiques dans les deux configurations. Dans le cas de la configuration avec deux réacteurs, la température de sortie de l'eau dépasse la température du SiC et la température du toluène est plus proche que celle du SiC. Rappelons que la température dans le SiC n'est mesurée qu'en un point, ce qui ne correspond pas forcément à la température globale du SiC et surtout ne correspond pas à celle du 2^{ème} réacteur (non homogénéité de la température dans le SiC).

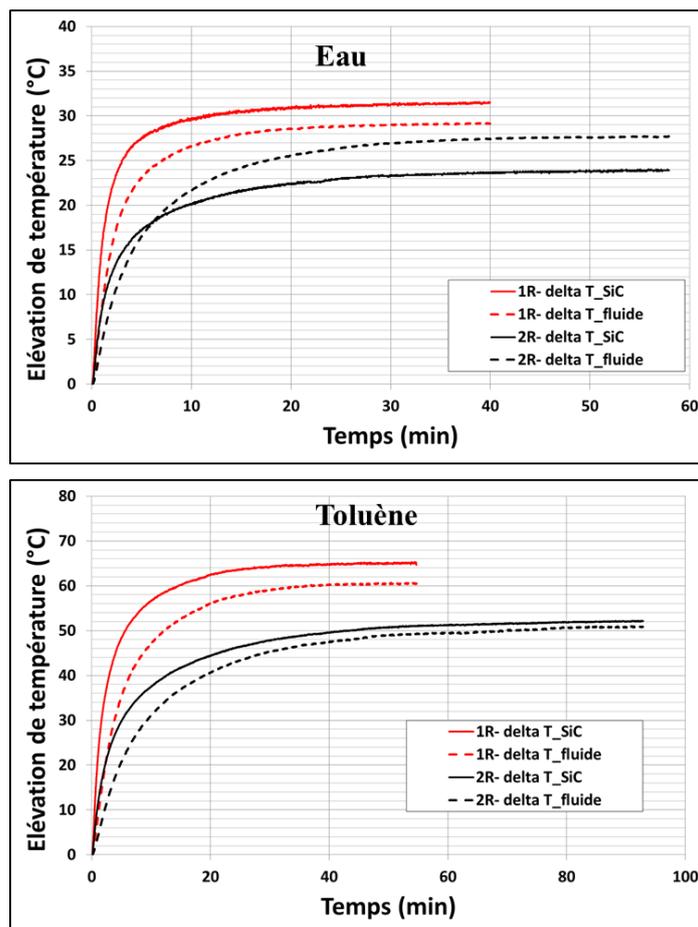


Figure IV-40. Elévations expérimentales de la température du SiC (trait plein) et à la sortie du le fluide (trait discontinu) pour l'eau et le toluène, pour un débit de $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ et une puissance incidente 100 W à $2,45 \text{ GHz}$.

Ce que nous pouvons conclure de cette comparaison est que nous pouvons doubler le temps de séjour du fluide dans le réacteur en plaçant deux réacteurs SiC en série, et obtenir une température de sortie du fluide relativement proche de la configuration avec un réacteur, si le fluide est un bon absorbant des ondes. Sinon, la température obtenue avec deux réacteurs en sortie sera légèrement plus faible qu'avec un seul ($10 \text{ }^\circ\text{C}$ de moins sur $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le toluène). La figure IV-41 représente l'élévation de la température du fluide entre l'entrée et la sortie de chaque réacteur. Dans ce cas également, nous observons que le chauffage du fluide se fait essentiellement dans le premier réacteur SiC, puis la température est maintenue ou s'élève encore un peu dans le deuxième réacteur. Le faible écart, entre la température de sortie du premier réacteur (PT100 2) et l'entrée du deuxième (PT100 3), est dû aux pertes thermiques que subit le fluide en traversant le tube en téflon qui relie les deux réacteurs. Nous avons également constaté que les pièces en aluminium qui servent de système d'étanchéité du réacteur SiC sont très chaudes ; cela dénote la présence d'importantes pertes de chaleur.

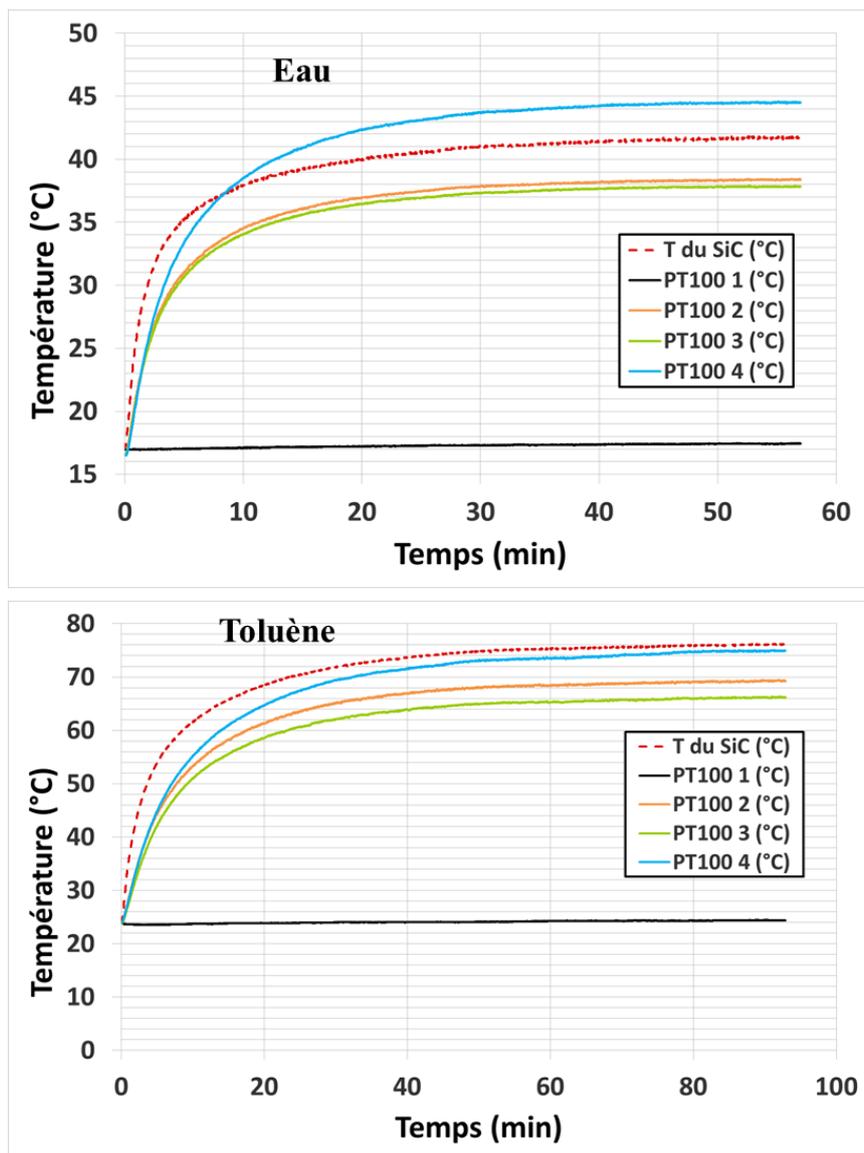


Figure IV-41. Températures expérimentales du SiC et dans le fluide pour l'eau et le toluène dans la configuration de deux réacteurs en série, pour un débit de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et une puissance incidente 100 W à $2,45 \text{ GHz}$. Le positionnement des capteurs de température est illustré dans la figure IV-39.

Nous avons ensuite décidé de calorifuger notre montage expérimental, afin de minimiser les pertes thermiques avec l'extérieur. Pour ce faire, les têtes métalliques des réacteurs ainsi que les pièges à ondes ont été recouverts par de la laine de roche (figure IV-42). En calorifugeant nous avons pu obtenir des élévations de température plus importantes que dans le cas où les réacteurs n'étaient pas calorifugés. Nous avons obtenu avec une isolation thermique simple, une récupération moyenne de 25% des flux de chaleur échangés avec l'extérieur du réacteur. Ce qui représente environ 12% de la puissance micro-ondes incidente (figure IV-43).

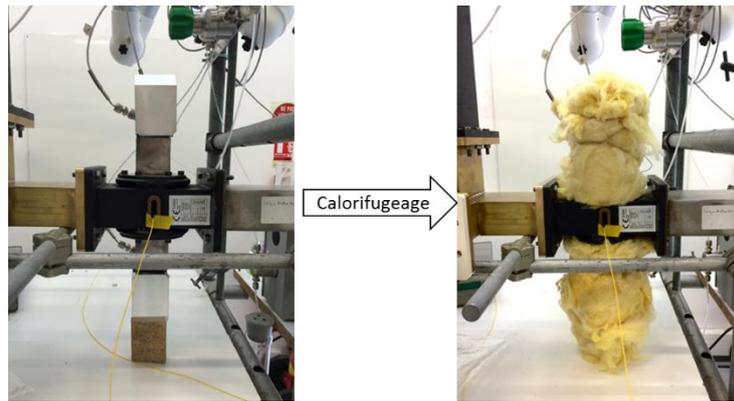


Figure IV-42. Images du système expérimental avec la configuration de deux réacteurs en série, sans et avec calorifugeage.

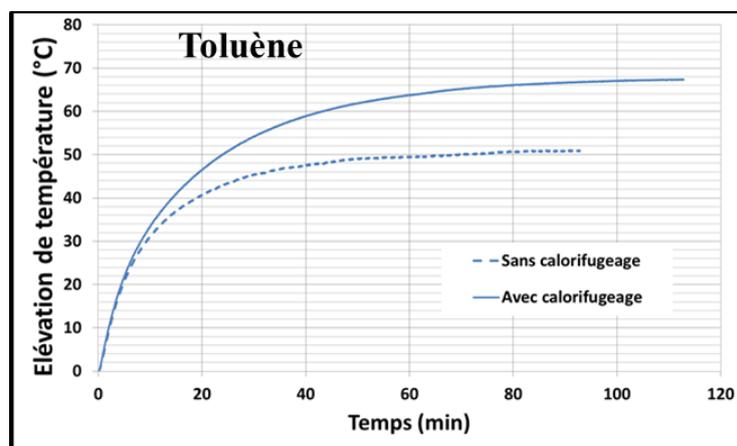


Figure IV-43. Température de sortie du toluène dans le cas de la configuration de deux réacteurs SiC en série avec et sans calorifugeage. Avec une puissance incidente de 100 W et un débit de 40 ml.min⁻¹.

Ces expériences nous ont permis de tester le réacteur SiC pour le chauffage de différents fluides en continu sous micro-ondes, et de collecter des données pour différentes configurations et paramètres expérimentaux. Afin de mieux caractériser le système expérimental et déterminer l'effet de chaque paramètre sur l'échauffement de l'ensemble, nous avons décidé de réaliser une modélisation thermique du réacteur.

IV.3.3 Modélisation thermique du réacteur SiC

L'objectif est de modéliser le comportement de notre système expérimental, qu'il soit constitué d'un ou deux réacteurs SiC, parcourus par différents fluides et chauffés par micro-ondes. Il s'agit d'élaborer un modèle thermique simple en s'appuyant sur les données expérimentales décrites précédemment (parties IV-3.1 et IV-3.2).

IV.3.3.a Définition du système d'étude et hypothèses du modèle

Le système d'étude est défini par le réacteur en SiC, ses raccords métalliques assurant l'étanchéité (la pièce en U en aluminium et les quatre vis en inox), et le fluide circulant en continu à l'intérieur. Le flux de chaleur échangé avec l'environnement extérieur au système étudié sera considéré comme des pertes thermiques.



Figure IV-44. Image du système d'étude considéré dans le cas d'un seul réacteur (a), et de deux réacteurs (b).

Rappelons que l'unique point de mesure expérimental de la température du réacteur en SiC est localisé au niveau de l'applicateur dans la partie irradiée. C'est une température de surface locale du réacteur SiC dans la partie où le SiC chauffe très rapidement en raison de la dissipation directe de l'énergie électromagnétique des micro-ondes. De ce fait, sa dynamique de chauffage n'est pas représentative du chauffage de l'ensemble du réacteur et en particulier celui du fluide. Ainsi, l'utilisation de cette température mesurée à la surface du SiC comme une valeur représentative de la température du système a été exclue. D'après les données expérimentales exposées ci-dessus, le fluide se trouve à une température quasiment égale à celle de sortie (T_s) sur la majeure partie de son parcours dans le réacteur (sur les trois derniers quarts du trajet). Par conséquent, l'hypothèse principale de cette modélisation est de considérer que la température du système « réacteur(s) / fluide / système d'étanchéité métallique » est égale à la température de sortie du fluide T_s . Dans notre cas, c'est la température la plus représentative de l'ensemble du système. Nous considérerons donc :

$$T_{SiC} = T_f = T_t = T_v = T_s \quad \text{Eq. IV-3}$$

Les indices f, s, t, et v représentent respectivement le fluide, la sortie du réacteur, la tête en U et les vis du système d'étanchéité.

La modélisation thermique sera construite en faisant dans un premier temps plusieurs autres hypothèses :

- La capacité calorifique de chaque matériau sera prise constante et égale à celle à 20 °C, bien qu'entre 20 °C et 200 °C, le Cp du SiC, des vis et de la tête métallique augmente respectivement de 23 %, 15 % et 9 % (tableau IV-6). De plus l'influence du fluide sur le terme d'accumulation de la chaleur dans l'ensemble est négligeable, car la masse du fluide dans le réacteur ne représente que 1% de la masse globale.
- Le flux de sortie et d'entrée ont la même composition (sans réaction chimique).
- Le fluide ne subit pas de changement de phase.
- Le débit volumique du fluide est considéré constant le long du réacteur et au cours de l'échauffement. Dans cet intervalle de température, nous négligeons la dilatation thermique du fluide.
- La pression dans le système est considérée constante et le fluide incompressible.

	SiC	Aluminium	Inox
Cp (J.kg⁻¹.K⁻¹) à 20°C	680	900	460
Cp (J.kg⁻¹.K⁻¹) à 200°C	841	983	530

Tableau IV-6. Capacité calorifique de certains matériaux utilisés (mesures de BOOSTEC, Takahachi et al., 1989 ; Bazinet et al., 2011 ; base de données COMSOL Multiphysics 5.2).

IV.3.3.b Bilan énergétique

Sur la base du principe de conservation de l'énergie (1^{er} principe de la thermodynamique), nous établissons le bilan énergétique du système en spécifiant que l'énergie interne (U) accumulée dans le réacteur est égale à la différence de la quantité de l'énergie à l'entrée et la sortie du réacteur.

$$\text{Entrées} = \text{Sorties} + \text{Accumulation} \quad \text{Eq. IV-4}$$

$$\frac{dU}{dt} = Q + W - F \cdot (h_s - h_e) \quad \text{Eq. IV-5}$$

h (J.mol⁻¹) est l'enthalpie molaire qui représente la quantité de chaleur contenue dans les flux de matières. F est le flux molaire du fluide (mol.s⁻¹). Q représente la somme des flux de chaleur et W représente les autres flux.

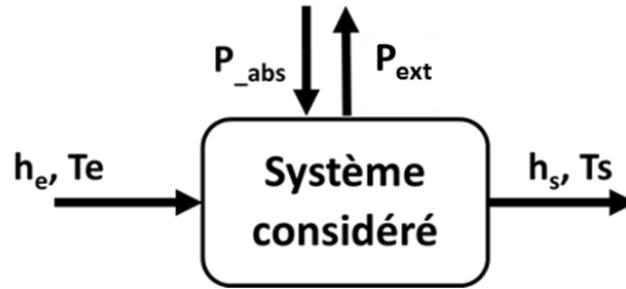


Figure IV-45. Schéma illustrant les flux thermiques entrants et sortants de notre système.

Pour réaliser le bilan thermique, nous définissons les entrées et sorties du système sans nous préoccuper des échanges thermiques à l'intérieur (figure IV-45). En prenant en compte les hypothèses posées ci-dessus et sachant qu'il n'y a pas de réaction chimique au sein du réacteur, le bilan énergétique s'écrit alors :

$$P_{abs} = \dot{m} \cdot C_{Pf} \cdot (T_s - T_e)_f + A_{cal} \frac{dT_s}{dt} + P_{ext} \quad \text{Eq. IV-6}$$

P_{abs} (W) est la puissance absorbée par le système tout au long du chauffage. A_{cal} ($J.K^{-1}$) est le coefficient d'accumulation global du système se calculant comme :

$$A_{cal} = m_{SiC} \cdot C_{PSiC} + m_f \cdot C_{Pf} + m_t \cdot C_{Pt} + m_v \cdot C_{Pv} \quad \text{Eq. IV-7}$$

Fluide	Eau	Ethanol	toluène
Acal_1 réacteur ($J.K^{-1}$)	667,4	642,7	634,3
Acal_2 réacteurs ($J.K^{-1}$)	1334,8	1285,4	1268,6

Tableau IV-7. Valeurs du terme d'accumulation global de notre système.

P_{ext} (W) est le flux de chaleur échangé avec l'extérieur. Il peut être également désigné par « pertes thermiques du système ». Il regroupe les pertes thermiques par conduction depuis le réacteur vers les annexes du système, par convection et par rayonnement depuis la surface chaude du système. Cette grandeur essentielle à l'établissement du bilan énergétique est inconnue. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à l'estimation de P_{ext} .

IV.3.3.c Estimation des pertes thermiques du système

En analysant les données expérimentales obtenues précédemment (parties IV-4.1 et IV-4.2), on note que l'échauffement du système passe par deux phases: dynamique et stationnaire. A l'état stationnaire (Figure IV-46), où la température n'évolue plus avec le temps, les flux thermiques

entrant et sortant deviennent égaux. Le bilan énergétique du système étudié (Eq.IV-4) s'écrit alors :

$$P_{abs} - \dot{m} \cdot C_{Pf} \cdot (T_s - T_e)_f = P_{ext} \quad \text{Eq. IV-8}$$

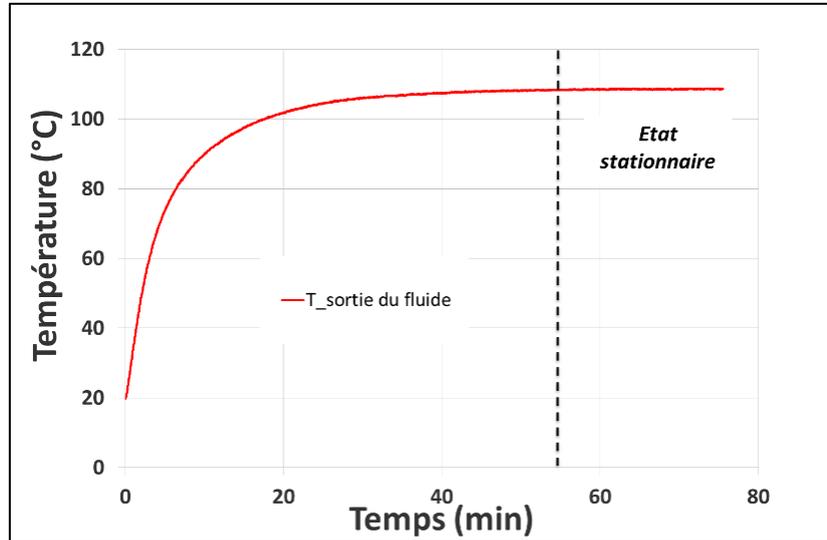


Figure IV-46. Echauffement du toluène dans le réacteur SiC (6 bar, 40 ml.min⁻¹ et 150 W).

Pour chacune des expériences réalisées avec le réacteur SiC, nous calculons les pertes thermiques du système à l'état stationnaire en utilisant l'équation Eq.IV-8. Nous considérons que l'état stationnaire est atteint lorsque la variation de la température est inférieure à 0,5 % de la valeur de la température du fluide finale atteinte. Les résultats des pertes thermiques P_{ext} obtenus pour chaque configuration sont ensuite tracés fonction de la température de sortie du fluide T_s (Figure IV-47). Nous remarquons une dépendance quasi-linéaire entre les deux grandeurs, que nous pouvons écrire sous la forme de :

$$P_{ext} = X T_s + Y \quad \text{Eq. IV-9}$$

Notons que le transfert thermique entre deux systèmes à températures égales est nul (potentiel thermique égal à zéro). De ce fait, lorsque la température du fluide (T_s) est égale à la température de l'air ambiant (T_{ext}), les pertes thermiques sont nulles.

$$T_s = T_{ext} \rightarrow P_{ext} = 0 \rightarrow Y = -X T_{ext} \quad \text{Eq. IV-10}$$

L'équation Eq.IV-9 s'écrit alors comme suit :

$$P_{ext} = X(T_s - T_{ext}) = H_p \cdot (T_s - T_{ext}) \quad \text{Eq. IV-11}$$

De ce fait, nous considérons que les pertes thermiques sont proportionnelles à la différence de température entre le système considéré et l'air ambiant qui l'entoure. Le coefficient directeur définit un coefficient global de pertes thermiques H_p ($W.K^{-1}$) caractéristique du système étudié (tableau IV-8). Ceci montre que finalement dans notre cas H_p est quasi-indépendant de la température.

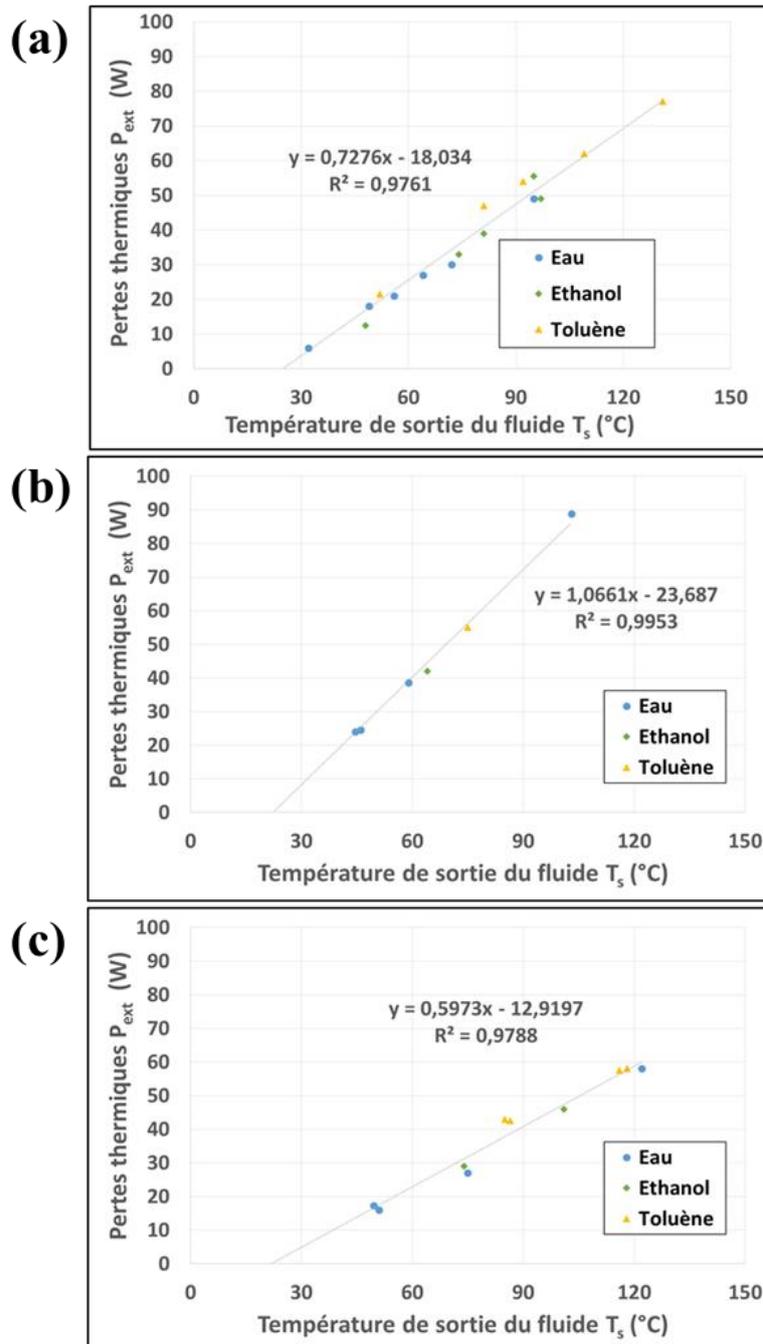


Figure IV-47. Pertes thermiques (P_{ext}) à l'état stationnaire en fonction de la température de sortie du fluide (T_s), pour les configurations : un seul réacteur non calorifugé (a), deux réacteurs non calorifugés (b) et (c) deux réacteurs calorifugés (c).

Système considéré	Valeur de H_p ($W.K^{-1}$)	$H_p/Surface$ ($W.K^{-1}.m^{-2}$)
1 réacteur non-calorifugé	$0,728 \pm 0,206$	18,7
2 réacteurs non-calorifugés	$1,066 \pm 0,087$	13,7
2 réacteurs calorifugés	$0,597 \pm 0,054$	7,7

Tableau IV-8. Valeurs de H_p et incertitude.

Les valeurs de H_p déduites suivent une tendance logique. Les pertes thermiques augmentent avec une surface plus importante et diminuent considérablement avec la mise en place de l'isolation thermique. En rapportant le coefficient global de pertes thermiques (H_p) à la surface du système, les valeurs obtenues sont de l'ordre de grandeur du coefficient de transfert thermique par convection (h_w) dans l'air pour la gamme de température étudiée, entre 5 et 50 $W.K^{-1}.m^{-2}$ (Vriendt, 1998). Dans le modèle thermique construit pour notre système, la linéarité obtenue entre P_{ext} et T_s prouve que H_p est un facteur quasi-constant, peu dépendant de la température. En introduisant H_p déterminé ci-dessus, le bilan énergétique sur notre système s'écrit:

$$P_{abs} = A_{cal} \frac{dT_s}{dt} + \dot{m}.C_{Pf}.(T_s - T_e)_f + H_p.(T_s - T_{ext}) \quad \text{Eq. IV-12}$$

Avec A_{cal} calculé selon l'équation Eq.IV-5 et H_p dépendant du système choisi (Tableau IV-8).

IV.3.3.d Validation du modèle thermique du système

Dans le but de vérifier la fiabilité du modèle thermique, la température de sortie du fluide T_s a été calculée en résolvant l'équation Eq.IV-12, puis comparée aux valeurs enregistrées expérimentalement (à $t = 0$ s, $T_s = T_e$). La résolution peut se faire selon deux approches :

1. Analytique : L'équation Eq.IV-12 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dT_s}{C-GT_s} = \frac{dt}{A_{cal}} \quad \text{Eq. IV-13}$$

Avec :

$$P_{abs} + H_p.T_{ext} + \dot{m}.C_{Pf}T_e = C \quad \text{Eq. IV-14}$$

$$H_p + \dot{m}.C_{Pf} = G \quad \text{Eq. IV-15}$$

Après intégration de l'équation Eq.IV-13 entre 0 et t, on obtient :

$$T_s(t) = \frac{1}{G} \left[-\exp \left[\left(-t \cdot \frac{G}{A_{cal}} \right) + \ln(C - G \cdot T_e) \right] + C \right] \quad \text{Eq. IV-16}$$

2. Numérique : nous choisissons un pas de temps suffisamment petit (de 10 s) pour que la différentielle puisse se calculer numériquement en posant :

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{(T_s(t+\Delta t) - T_s(t))}{\Delta t} \quad \text{Eq. IV-17}$$

On obtient alors,

$$T_{s(t+\Delta t)} = \frac{\left(\frac{A_{cal}}{\Delta t} \cdot T_{s(t)} + C \right)}{\left(\frac{A_{cal}}{\Delta t} + G \right)} \quad \text{Eq. IV-18}$$

Des calculs préliminaires ont démontré que pour le pas de temps choisi, les résultats obtenus par les deux méthodes de résolution sont identiques. De ce fait, nous avons utilisé l'équation IV-16 pour trouver les valeurs de T_s prédites par le modèle. Ces dernières sont ensuite comparées avec les résultats expérimentaux (Figure IV-49) obtenus sous des conditions opératoires similaires. L'écart moyen entre les courbes expérimentales et celles modélisées est calculé en prenant la racine carré de la moyenne de l'erreur quadratique (carré des différences) entre les points expérimentaux et modélisés (Eq-IV-19).

$$Ecart \ type = \sqrt{\frac{(T_{exp} - T_{simul})^2}{nombre \ de \ points}} \quad \text{Eq. IV-19}$$

Nous obtenons des valeurs entre 1 et 2,7 (erreur moyenne entre 1 % et 3 %) dans le cas de un ou deux réacteurs sans calorifugeage, et entre 2,3 et 4,3 (erreur moyenne entre 2 % et 5 %) dans le cas de deux réacteurs calorifugés. Le modèle proposé, représenté par l'équation IV-12 estime de manière très satisfaisante la dynamique d'échauffement d'un quelconque mélange réactionnel dans un ou deux réacteurs SiC calorifugés ou pas. Toutefois, dans le cas des deux réacteurs SiC calorifugés (avec de la laine de roche), et lors de la période transitoire, l'écart entre les valeurs simulées et celles expérimentales est plus prononcé. Nous observons que la dynamique du chauffage réelle (résultats expérimentaux) est moins rapide que celle simulée. Dans une démarche d'amélioration du modèle conçu, nous avons comparé le cas de deux réacteurs SiC calorifugés et non-calorifugés (figure IV- 48 b et c). L'hypothèse la plus plausible pour expliquer l'écart entre simulation et expérience lors de la phase dynamique (figure IV- 48- c) est que la matière isolante (laine de roche), avec une masse totale de 170 g dans ce cas,

accumule elle aussi une partie de la chaleur. De ce fait, la matière isolante doit être incluse dans le système considéré. L'expression de A_{cal} devient alors :

$$A_{cal} = m_{SiC} \cdot C_{P_{SiC}} + m_f \cdot C_{P_f} + m_t \cdot C_{P_t} + m_v \cdot C_{P_v} + m_{iso} \cdot C_{P_{iso}} \quad \text{Eq. IV-20}$$

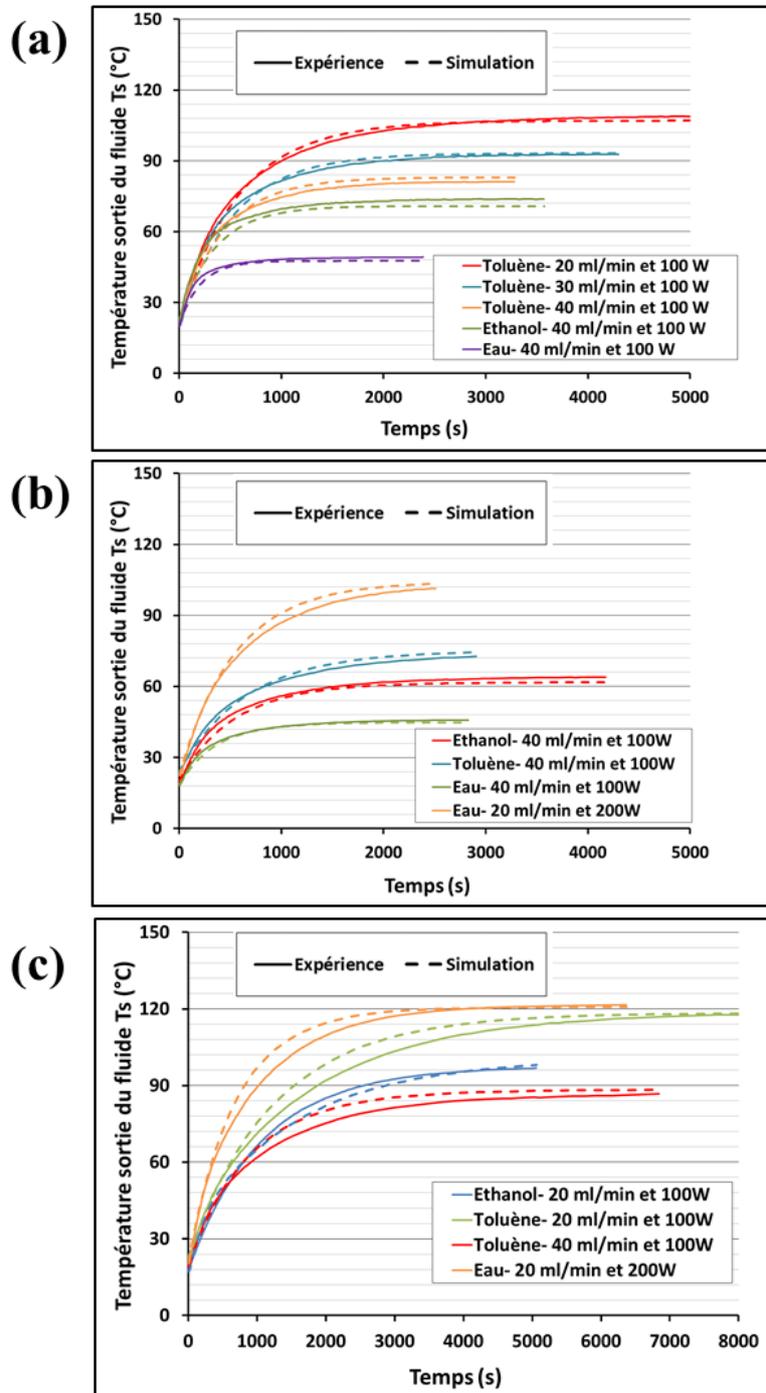


Figure IV-48. Comparaison des profils expérimentaux et simulés de la température du fluide à la sortie du réacteur en SiC dans le cas : (a) d'un seul réacteur non calorifugé, (b) de deux réacteurs non calorifugés, (c) de deux réacteurs calorifugés.

Fluide	Eau	Ethanol	toluène
A_{cal_1} réacteur ($J.K^{-1}$)	667,4	642,7	634,3
A_{cal_2} réacteurs ($J.K^{-1}$)	1334,8	1285,4	1268,6
A_{cal_2} réacteurs calorifugés ($J.K^{-1}$)	1505,9	1460,5	1443,7

Tableau IV-9. Coefficient d'accumulation global (A_{cal}) des systèmes étudiés calculés en utilisant l'équation IV-20.

La montée en température du fluide à la sortie du réacteur SiC dans le système de deux réacteurs calorifugés a été recalculée en utilisant le coefficient global d'accumulation détaillé dans l'équation IV-20. Les résultats obtenus par la simulation sont ensuite comparés aux valeurs mesurées expérimentalement (figure IV-49). Nous observons qu'avec l'ajout de la matière isolante dans le système considéré (A_{cal}), le modèle thermique établi devient très représentatif du comportement du système expérimental quel que soit le fluide utilisé, avec une erreur moyenne de 2 %.

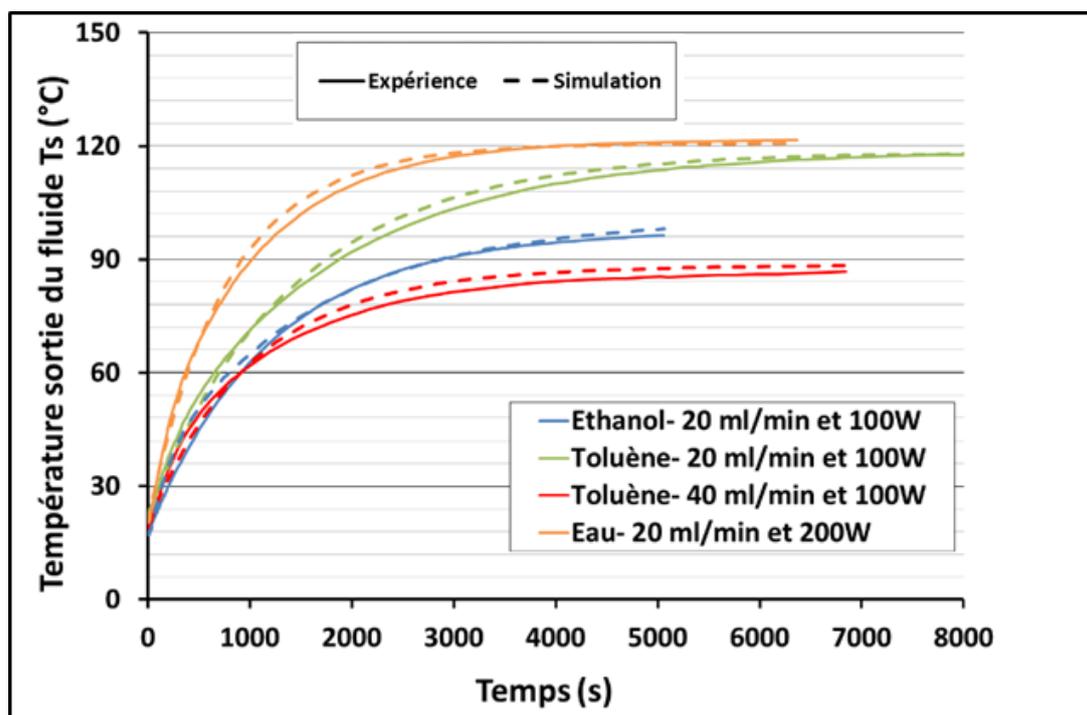


Figure IV-49. Température du fluide à la sortie du réacteur dans le cas de deux réacteurs SiC calorifugés, en incluant la matière isolante dans le système considéré (A_{cal}).

IV.3.3.e Discussion

Considérons l'élévation de la température $T_s - T_e = \Delta T$. En posant : $T_e - T_{ext} = \Delta T_e$, l'équation différentielle Eq-IV-12 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} + \frac{1}{A_{cal}} (\dot{m} \cdot C_{Pf} + H_p) \Delta T = \frac{1}{A_{cal}} (P_{abs} - \Delta T_e) \quad \text{Eq. IV-21}$$

C'est la forme canonique d'une équation différentielle du premier ordre, du type :

$$\frac{dx}{dt} + \frac{x}{\tau} = \frac{B}{\tau} \quad \text{Eq. IV-22}$$

La solution générale de cette équation est sous la forme :

$$x = A \exp(-t/\tau) + B \quad \text{Eq. IV-23}$$

Avec τ temps caractéristique de mise en régime, B/τ un second nombre quelconque où B correspond à la position d'équilibre. A est une constante qui sera déterminée en utilisant les conditions initiales.

En négligeant le terme ΔT_e et par identification entre les équations Eq-IV-21 et Eq-IV-22, nous déterminons :

$$\tau = \frac{1}{\dot{m} \cdot C_{Pf} + H_p} A_{cal} \quad \text{Eq. IV-24}$$

$$B = \frac{P_{abs}}{\dot{m} \cdot C_{Pf} + H_p} \quad \text{Eq. IV-25}$$

En $t = 0$ s ; alors $x = 0$ et $A = -B$

La solution générale associée à l'équation Eq-IV-21 est :

$$\Delta T(t) = \left[1 - \exp\left(-t / \frac{A_{cal}}{\dot{m} \cdot C_{Pf} + H_p}\right) \right] \left(\frac{P_{abs}}{\dot{m} \cdot C_{Pf} + H_p} \right) \quad \text{Eq. IV-26}$$

Quand le temps tend vers l'infini :

$$\Delta T(\infty) = B = \left(\frac{P_{abs}}{\dot{m} \cdot C_{Pf} + H_p} \right) = T_{stationnaire} - T_e \quad \text{Eq. IV-27}$$

L'élévation de la température dans notre système peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\Delta T(t) = \left[1 - \exp\left(-t / \frac{A_{cal}}{\dot{m}.C_{pf} + H_p}\right) \right] (T_{stationnaire} - T_e) \quad \text{Eq. IV-28}$$

Les déductions qui peuvent en être tirées de cette modélisation sont :

- La température obtenue à l'état stationnaire est proportionnelle à la puissance micro-ondes absorbée par l'ensemble du réacteur SiC (Eq.IV-27). Elle est également indépendante du terme d'accumulation du système (A_{cal}). Toutefois, la géométrie ainsi que les caractéristiques thermodynamiques du système considéré interviennent indirectement à travers les pertes thermiques (H_p).
- La pente de l'élévation de la température à l'origine (Eq.IV-29) est définie par :

$$\left(\frac{d(\Delta T)}{dt}\right)_{t=0} = \frac{P_{abs}}{A_{cal}} \quad \text{Eq. IV-29}$$

Elle ne dépend que de l'accumulation du système et elle est directement proportionnelle à P_{abs} , et ceci quels que soient le débit du fluide et les échanges thermiques avec l'extérieur.

- La constante du temps τ est un rapport entre le terme d'accumulation dans le réacteur et les échanges thermiques sortants. Elle dépend donc des composantes du réacteur, ainsi que des pertes thermiques et de la nature et débit du fluide. Nous constatons également que τ est indépendant de la puissance micro-ondes absorbée.
- En résumé, une augmentation de la puissance absorbée, permet d'atteindre une température plus élevée sans modifier le temps caractéristique de mise en régime (τ).
- L'ajout d'un matériau isolant diminue considérablement H_p , ce qui accroît la température atteinte à l'état stationnaire. Il induit également une augmentation plus modérée du terme d'accumulation du système, ce qui fait que la pente à l'origine décroît. Les deux effets vont dans le sens d'amplifier la valeur de τ . De ce fait, l'isolation du système permet effectivement d'atteindre une température plus importante, mais allonge le temps nécessaire pour atteindre de l'état stationnaire.

Pour atteindre une valeur de consigne ΔT_{cons} , nous aurons besoin d'appliquer une énergie égale à P_{abs} pendant un temps t . L'efficacité énergétique optimale du système sera obtenue pour un temps de mise en régime le plus faible possible.

$$\Delta T_{cons} = (T_s - T_e)_{cons} \quad \text{Eq. IV-30}$$

$$E_{cons} = P_{abs} t_{cons} \quad \text{Eq. IV-31}$$

D'après l'équation IV-28, nous avons :

$$\Delta T_{cons} = \left[1 - \exp\left(-t_{cons}/\tau\right) \right] \Delta T_{stat} \quad \text{Eq. IV-32}$$

Après développement, nous obtenons :

$$t_{cons} = \tau \ln\left(\frac{\Delta T_{stat}}{\Delta T_{stat} - \Delta T_{cons}}\right) \quad \text{Eq. IV-33}$$

Avec : $\Delta T_{stat} = \frac{P_{-abs}}{\dot{m}.C_{pf} + H_p}$

$$t_{cons} = \tau \ln\left(\frac{P_{-abs}}{P_{-abs} - \Delta T_{cons}(\dot{m}.C_{pf} + H_p)}\right) \quad \text{Eq. IV-34}$$

De ce fait, pour atteindre ΔT_{cons} , il existe une puissance minimale à appliquer et une énergie minimale fournie égales à :

$$P_{-abs \text{ minimale}} = \Delta T_{cons}(\dot{m}.C_{pf} + H_p) \quad \text{Eq. IV-35}$$

$$E_{cons \text{ minimale}} = \Delta T_{cons} A_{cal} \quad \text{Eq. IV-36}$$

Nous en déduisons qu'il n'y a pas d'optimum de puissance à appliquer, mais plutôt il existe une énergie minimum nécessaire à appliquer afin d'atteindre une température consigne ΔT_{conc} .

IV.3.3.f Synthèse

Les prédictions du modèle thermique proposé ci-dessus (Eq.IV-12 et Eq.IV-20), sur la dynamique du chauffage et sur la température finale atteinte, sont très satisfaisantes et très proches de la réalité et ceci en dépit d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices faites. En effet, la température dans le système n'est pas uniforme et en théorie A_{cal} et H_p (incluant les pertes par conduction, convection naturelle et rayonnement) sont dépendantes de la température. Cependant, ce modèle donne des prédictions très satisfaisantes et pourra être utilisé avec une certaine confiance.

Ainsi ce modèle permettra de prédire de multiples informations telles que le temps de mise en régime stationnaire ou la température du fluide atteinte, en posant l'hypothèse majeure de l'homogénéité de la température dans l'ensemble du système. Nous avons également constaté qu'il est important, dans le cas de présence d'un matériau calorifuge, de le prendre en compte dans le modèle.

IV.4 Mise en œuvre d'une réaction chimique dans le réacteur SiC sous micro-ondes

IV.4.1 Choix de la réaction

Le critère principal de sélection de la réaction chimique à tester dans le réacteur SiC était une réaction à fort intérêt industriel impliquant des matières premières renouvelables. L'acide succinique est un diacide carboxylique avec quatre atomes de carbone, naturellement présent dans une majorité de végétaux et animaux. Il est possible de le synthétiser par voie chimique mais surtout par la biosynthèse. Ce dernier procédé est plus propre et privilégié par les chimistes et les bio-technologistes (Tsaou et al., 1999; Bozell, 2001; Delhomme et al., 2009). L'acide succinique est exploité dans de nombreux domaines en tant qu'additif alimentaire, tensioactif, agent de chélation, agent antimicrobien, etc. Caractérisé par la réactivité de ses deux fonctions carboxyliques, l'acide succinique est souvent considéré comme une « molécule plateforme verte » donnant naissance à de nombreux autres produits chimiques de diverses utilisations (figure IV-50) (Delhomme et al., 2009; Bechthold et al., 2008; Werpy et al., 2004; J. Bozell and R. Petersen, 2010; Crank et al., 2004; Hermann et al., 2007; Fumagalli and Fumagalli, 2006; Zeikus et al., 1999; Snyder, 2015). En 2015, le marché de l'acide succinique était évalué à environ 157,2 millions de dollars avec un taux de croissance annuel de 28,0 % entre 2016 et 2021, selon un rapport publié en 2016.

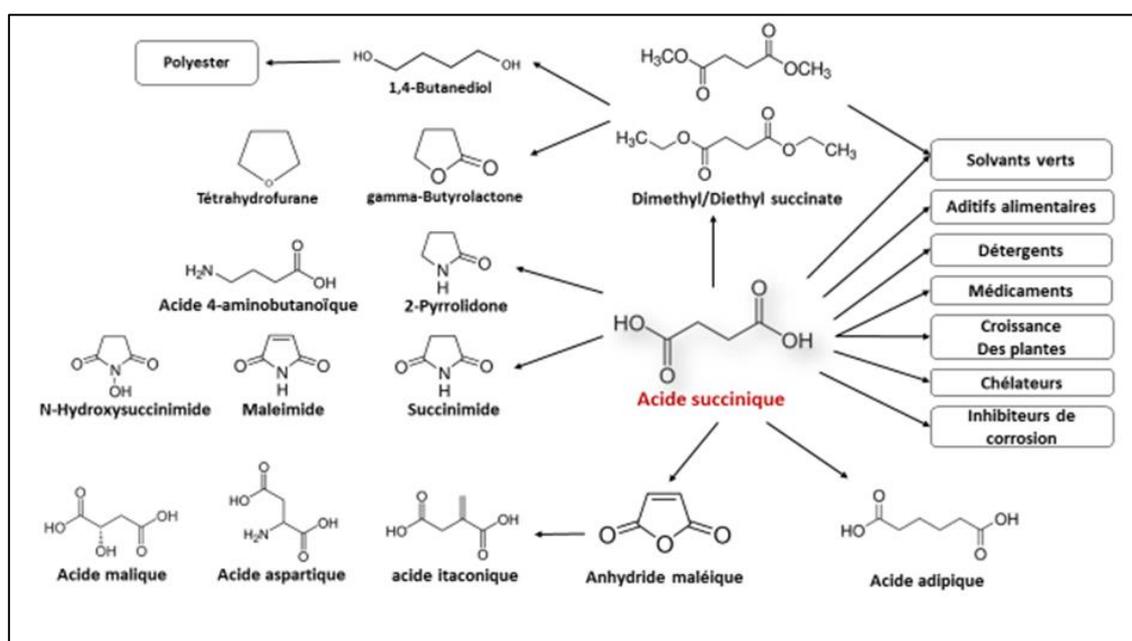


Figure IV-50. Produits dérivés de l'acide succinique (Adapté de Zeikus et al. 1999).

Les esters d'acides organiques sont des solvants dits « verts » qui remplacent les solvants à base de pétrole. Ils servent également comme intermédiaires dans la parfumerie, la chimie fine, la polymérisation, etc (Liu et al., 2001; Otera and Nishikido, 2009; Shekhawat et al., 2002). Avec l'aide de nos partenaires chimistes de l'UTC et de l'ESCOM de Compiègne, la réaction de di-estérification de l'acide succinique (AS) avec de l'éthanol (EtOH) a été retenue. Le diéthylsuccinate (DES), le diester de l'acide succinique et l'éthanol, est couramment utilisé dans les parfums et comme solvant pour le décapage des peintures et le nettoyage de surfaces métalliques (Bart et al., 1994; Dudáš et al., 2014; Kolah et al., 2008).

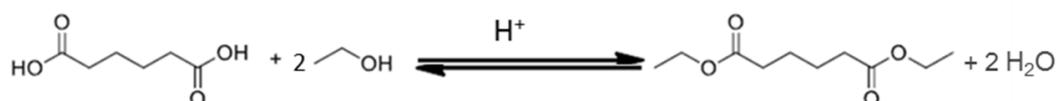


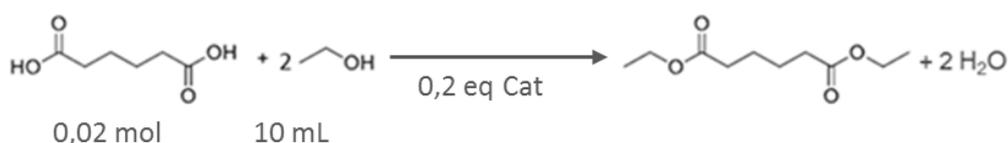
Figure IV-51. Diestérification de l'acide succinique avec de l'éthanol en milieu acide.

La réaction d'estérification est une réaction équilibrée, athermique et très lente. Puisque la réaction est thermodynamiquement limitée, l'alcool est généralement pris en excès par rapport à l'acide afin d'obtenir la conversion complète de ce dernier et ainsi augmenter le rendement de la réaction d'estérification. Un catalyseur acide est communément utilisé pour accroître la vitesse de la réaction, bien que la réaction auto-catalytique soit plus souhaitable. Dans les procédés classiques d'estérification, l'acide sulfurique est le plus utilisé en tant que catalyseur homogène. On trouve également l'acide para-toluène sulfonique (P-TSA) ou l'acide camphorsulfonique (CSA). Les catalyseurs homogènes sont connus pour être très efficaces. Toutefois, l'utilisation de catalyseurs acides homogènes génère certains désagréments. Ils sont corrosifs, non réutilisables et il est difficile de les séparer des réactifs, ce qui génère des déchets acides nocifs pour l'environnement. Dans ce cas, les catalyseurs acides solides, tels que les zéolites, les résines échangeuses d'ions et les oxydes de métaux, peuvent être de très bons substituts. Ils sont plus écologiques et réutilisables (Kolah et al., 2008; Budarin et al., 2007; Reddy et al., 2005a, 2005b; Peters et al., 2006). Peu nombreuses sont les publications traitant l'estérification de l'acide succinique, notamment avec de l'éthanol (Bart et al. 1994, Budarin et al., 2007, Kolah et al., 2008, Orjuela et al., 2012, Dudas et al. , 2014, Rajabi et al., 2016). L'objectif de cette dernière partie est essentiellement de faire la preuve que le réacteur continu en SiC chauffé sous micro-ondes, conçu dans cette thèse, permet de mener efficacement une réaction chimique. L'efficacité du système est évaluée en termes de conversion chimique sur la réaction de diestérification de l'acide succinique par l'éthanol. Quelques paramètres clés ont

été variés tels que le temps de séjour ou la puissance micro-ondes appliquée. La réaction a été testée sans et avec un catalyseur acide homogène.

IV.4.2 Choix du catalyseur

Le choix du catalyseur s'est basé sur des travaux préliminaires effectués par les chercheurs de l'UTC et de l'ESCOM de Compiègne. Quatre catalyseurs acides homogènes ont été comparés : l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide para-toluène sulfonique (P-TSA) et l'acide camphorsulfonique (CSA). La réaction d'estérification, illustrée ci-dessous, a été conduite dans un réacteur micro-ondes batch (Anton Paar) sous 15 bar dans un flacon de 30 ml de volume. Les conditions opératoires sont : une rampe de température à 170 °C en 30 min, puis le maintien de cette température pendant 60 min et enfin un refroidissement à 40 °C. Le rendement en diester a été calculé pour chaque catalyseur.



Le nombre de moles du catalyseur (0,2 eq) est déterminé en multipliant le nombre de moles de l'acide succinique par 0,2. La concentration du diester formé est mesurée par chromatographie en phase gazeuse (GC). D'après les résultats obtenus, et qui sont affichés dans le tableau IV-10, le choix s'est porté sur l'acide sulfurique. La deuxième étape était donc d'optimiser la quantité d'acide sulfurique utilisée. Trois différentes concentrations ont été testées pour des conditions réactionnelles similaires à celles citées ci-dessus. Les résultats sont illustrés dans le tableau IV-11. De ce fait, la concentration en catalyseur qui sera utilisée pour la réaction d'estérification de l'acide succinique est 0,2 mol d'acide sulfurique par mol d'acide succinique.

Entrée	Catalyseur	Rdt (%) ^a
1	P-TSA	77
2	CSA	84
3	H ₃ PO ₄	50
4	H ₂ SO ₄	84

^a Rendement calculé par GC

Tableau IV-10. Rendement en diester en fonction du catalyseur acide homogène employé (étude réalisée par le laboratoire TIMR).

Entrée	neq Catalyseur	Rdt (%) ^a
1	0.05	70
2	0.1	76
3	0.2	84

^a Rendement calculé par GC

Tableau IV-11. Rendement en diester en fonction de la quantité du catalyseur (étude réalisée par le laboratoire TIMR). neq est le rapport entre le nombre de moles d'acide sulfurique et d'acide succinique.

IV.4.3 Mode opératoire général de la réaction de diestérification

IV.4.3.a Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé est le système décrit dans la partie IV-3-2, avec la configuration à deux réacteurs SiC raccordés en série, pour avoir un temps de séjour maximum possible. Les deux réacteurs SiC avec leurs raccords métalliques respectifs positionnés en quinconce comme décrit dans la partie IV-3-2. Les deux réacteurs SiC, leurs systèmes d'étanchéité, ainsi que les deux pièges à ondes sont calorifugés avec des panneaux de laine de roche. Les capteurs de puissance et de température sont tels que présentés dans la partie IV-3-2. A la sortie du réacteur, on trouve un système de prise d'échantillon, un échangeur de chaleur (bain de glace salée) et un poste de détente précédent le bac de recueillement du fluide (figure IV-52). Une soupape de sécurité tarée à 1451 psi (100 bar) est présente afin d'éviter toute surpression trop importante. Lors de l'échantillonnage, une purge, d'une durée égale à au minimum trois fois le temps de séjour du fluide dans le réacteur, est effectuée. La température du mélange réactionnel à la sortie réacteur est régulée par un programme qui ajuste automatiquement la puissance micro-ondes émise du magnétron. L'acquisition et l'enregistrement des données expérimentales de température, de puissance et de pression sont effectués grâce à un programme LabVIEW.

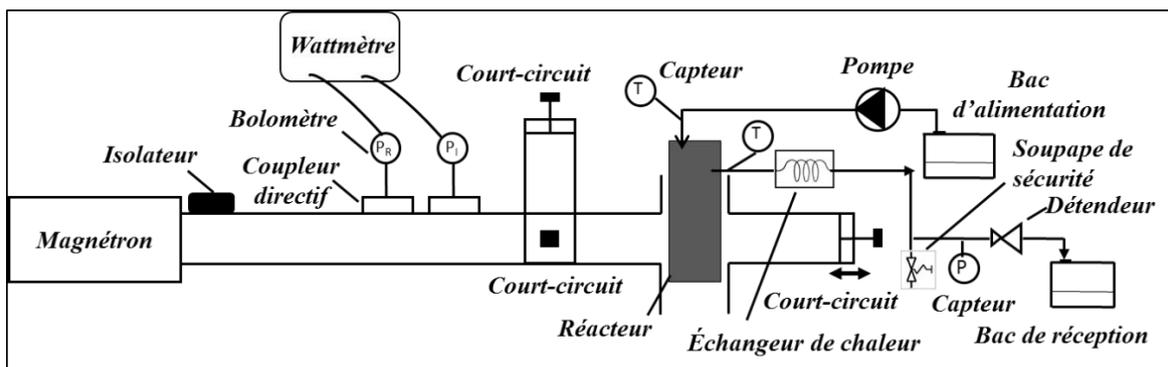


Figure IV-52. Schéma et image du dispositif expérimental.

IV.4.3.b Protocole expérimental et calcul du rendement

Les réactifs et produits sont analysés par chromatographie gazeuse. Le dodécane, un réactif inerte, est utilisé comme étalon interne, ce qui nous permet de nous affranchir de l'imprécision et des pertes de volume dans les échantillons. L'étalon sélectionné doit être distinguable et ne doit pas causer une interférence lors des analyses. L'acétonitrile est utilisé comme solvant de dilution des échantillons à analyser. La réaction de diestérification est catalysée par l'acide sulfurique. Le catalyseur est mélangé aux réactifs dans le bac d'alimentation. L'ajout d'un acide fort aux réactifs enclenche la réaction de diestérification avec une vitesse non négligeable même à basse température. Par conséquent, il faudra prendre en compte la quantité du diester qui est convertie dans le bac d'alimentation.

Les principales étapes de la diestérification de l'acide succinique avec l'éthanol dans le dispositif expérimental présenté ci-dessus sont:

- Préparation du mélange d'acide succinique dans l'éthanol ($32,5 \text{ g.L}^{-1}$). Ajout de l'étalon interne (le Dodécane à une concentration de 5 g.L^{-1}). Maintien sous une agitation constante tout au long de l'expérience.

- Ajout de l'acide sulfurique concentré. Pour cette étape, mettre le bac d'alimentation dans un bain de glace afin de contenir la chaleur due à la dissolution de l'acide sulfurique concentré (9,8 g.L⁻¹).
- Réglage des conditions expérimentales de débit et de pression.
- Mise en route du programme d'acquisition des données.
- Réglage d'une température de consigne de sortie du fluide, démarrage des micro-ondes et enclenchement de la régulation.

Une fois la température de consigne est atteinte et que le régime est bien stationnaire, nous procédons au prélèvement d'au moins quatre échantillons à la sortie du réacteur. Ces derniers sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC). Pour obtenir la quantité de l'ester formée lors du passage des réactifs dans le réacteur, il faut prendre en compte celle qui a été formée dans le bac d'alimentation. De ce fait, pour l'échantillonnage, deux prélèvements sont réalisés successivement avec un intervalle de temps correspondant au temps de séjour dans le réacteur. Le premier échantillon est pris dans le bac d'alimentation et le deuxième à la sortie du réacteur. La procédure analytique détaillée est en annexe VI ainsi que les résultats d'étalonnage. L'analyse GC nous donne la concentration en diester dans le bac d'alimentation, C_0 , et la concentration à la sortie du réacteur, C_{ts} , qui est obtenue à un temps de séjour près. Lorsque plusieurs prélèvements sont réalisés dans les mêmes conditions, C_{ts} tout comme C_0 , est calculée par la moyenne des valeurs obtenues. Si l'on appelle C_{max} la concentration maximale du diester pouvant être obtenue en cas de conversion totale de l'acide succinique, alors le rendement en diester obtenu dans le réacteur se calcule par :

$$R_{dt} = \frac{C_{ts} - C_0}{C_{max} - C_0} * 100 \quad \text{Eq. IV-37}$$

IV.4.4 Résultats et discussion

IV.4.4.a Etude préliminaire - Réaction auto-catalysée

Dans un premier temps nous avons réalisé une réaction de diestérification de l'acide succinique avec l'éthanol auto-catalysée (sans ajout de catalyseur acide). Trois paliers de température ont été étudiés : 100, 120 et 140 °C sous une pression de 20 bar, afin de maintenir le mélange réactionnel à l'état liquide dans le réacteur. La température d'ébullition de l'éthanol à 20 bar est de 182 °C. Les réactifs sont introduits dans le réacteur SiC avec débit de 5 ml.min⁻¹, correspondant à un temps de séjour global des réactifs dans le système de 4 min et 50 s. Aucune conversion de l'acide succinique en diester n'a pu être détectée dans les échantillons prélevés.

Les conditions opératoires étudiées, de temps de séjour et de température, ne permettent pas la réaction auto-catalysée de diestérification, d'où la nécessité d'introduire un catalyseur.

IV.4.4.b Réaction catalysée par l'acide sulfurique

La réaction est désormais menée avec $9,8 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide sulfurique, introduite dans le bac d'alimentation au début de l'expérience. L'effet de différentes conditions opératoires est étudié (température, flux et concentration du catalyseur). Le système est maintenu liquide sous une pression d'environ 20 bar. La concentration maximale du diester pouvant être obtenue dans le courant de sortie, si 100 % de l'acide succinique est converti, est $C_{\max} = 47,9 \text{ g.L}^{-1}$. Comme mentionné précédemment, la réaction de diestérification a lieu dès l'ajout du catalyseur acide dans le bac d'alimentation. La figure IV-53 représente un exemple de l'évolution de la réaction de diestérification dans la station d'alimentation, sachant que le mélange réactionnel est à température ambiante (autour de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Deux bacs d'alimentation différents, avec les mêmes conditions d'agitation, de quantité de réactif et de catalyseur y sont représentés. Au bout de 3 h, moins de 10 % de conversion en diester a été enregistrée. Nous constatons que le développement de la réaction dans l'alimentation ne représente pas un inconvénient majeur à la conversion de l'acide succinique dans le réacteur, mais ce suivi permettra d'en tenir compte dans nos calculs de rendements.

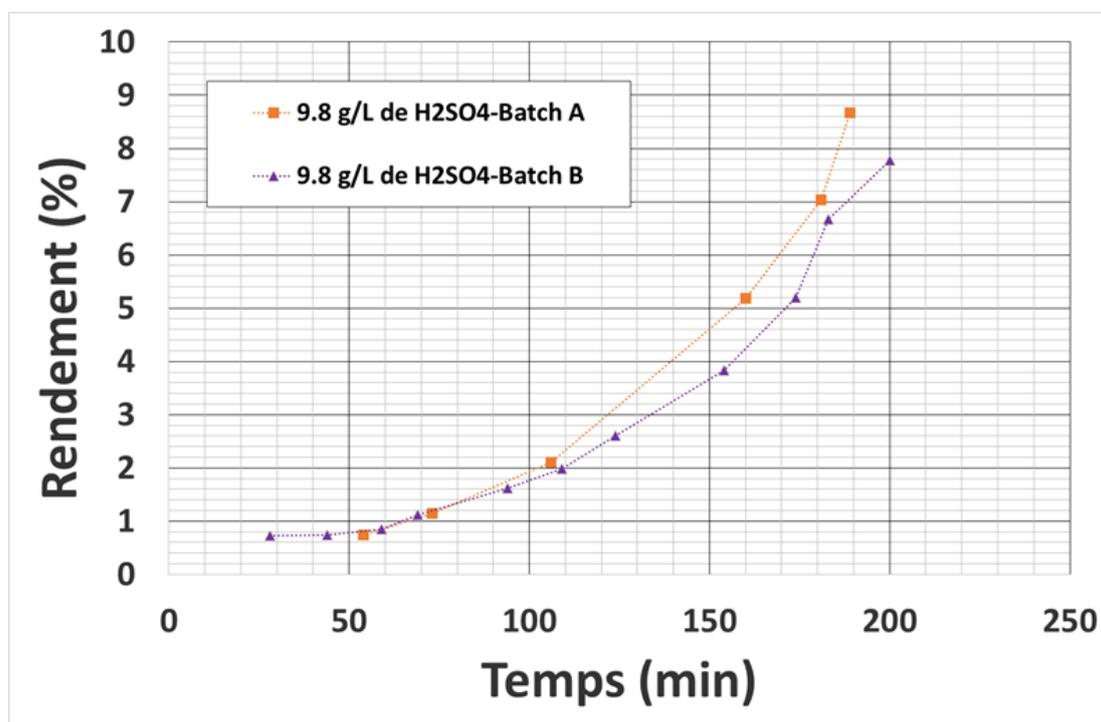


Figure IV-53. Rendement en diester (DES) au cours du temps à température ambiante ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) dans le bac d'alimentation.

Dans un premier temps, l'effet de la température a été étudié. Différentes températures (température de sortie du fluide) ont été testées : de 50 °C à 160 °C avec un débit du mélange réactionnel de 5 ml.min⁻¹ (un temps de séjour dans le réacteur de 290 s). Le rendement en diester (moyenne de plusieurs échantillons) obtenu entre 50 °C et 160 °C et pour deux concentrations différentes du catalyseur, est représenté dans la figure IV-54, et 55.

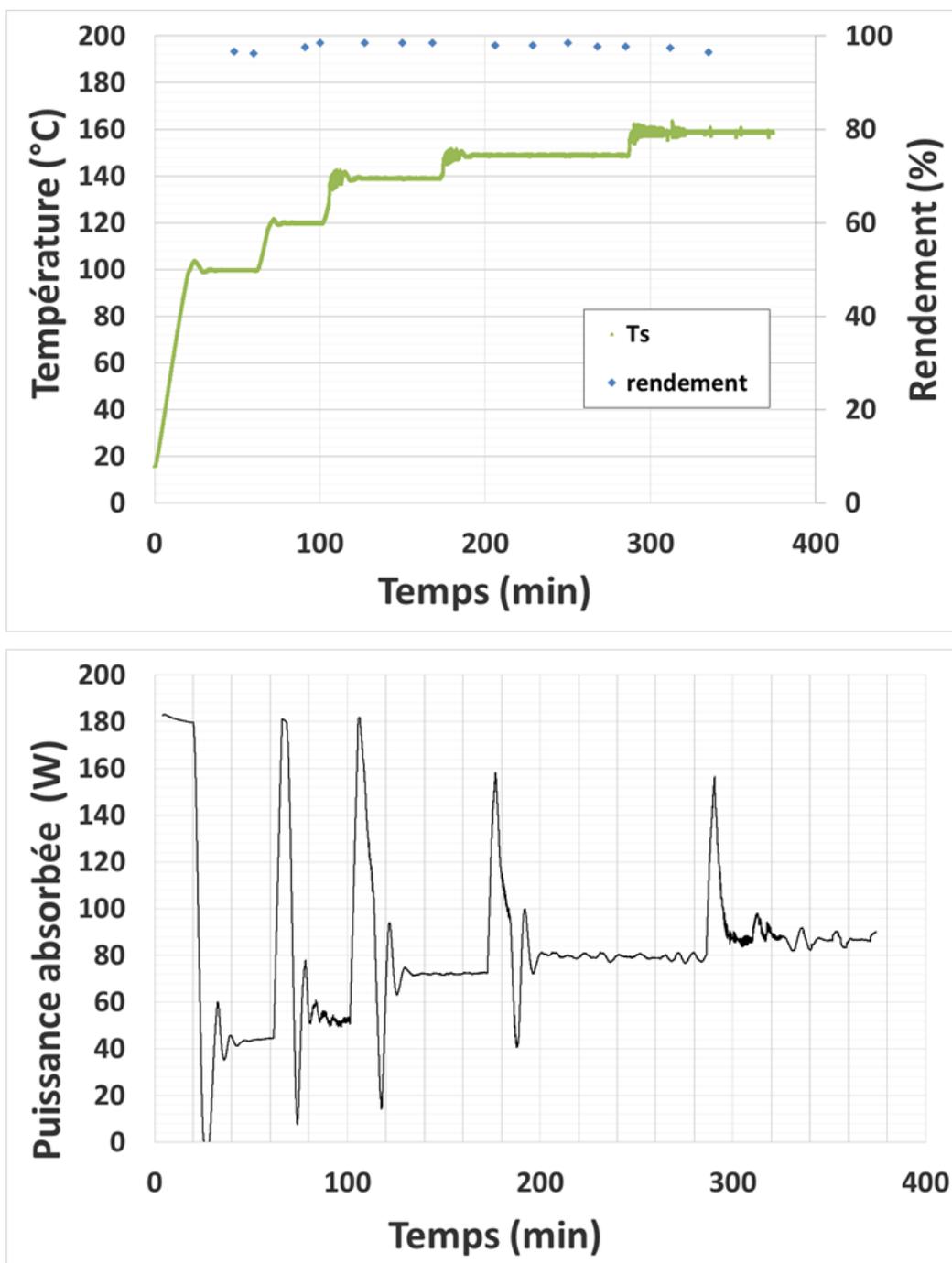


Figure IV-54. Rendement en diester (DES), profil de température et de la puissance micro-ondes absorbée. Débit : 5 ml.min⁻¹. Pression 20 bar.

Le réacteur SiC sous chauffage micro-ondes permet l'obtention de rendements élevés pour un temps de séjour relativement faible de moins de 5 min. La répétabilité des résultats est très bonne avec une erreur estimée à moins de 1 %. La conversion pour un temps de séjour d'environ 5 min est significative au-dessus de 50 °C. Elle augmente avec l'élévation de la température, jusqu'à atteindre une conversion maximale de l'acide succinique dès 100 °C environ. Ceci est en concordance avec la loi d'Arrhenius permettant de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température.

$$k = A e^{E_a/RT} \quad \text{Eq. IV-38}$$

k est la constante de vitesse de la réaction. A est un facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation de la réaction. Ces derniers sont supposés être indépendants de la température.

Il a été également constaté qu'une quantité de catalyseur plus élevée entraîne une augmentation de la vitesse de réaction et donc la conversion de l'acide succinique en diethyl-succinate. Le rôle du catalyseur se manifeste sur le terme de l'énergie d'activation, qui se retrouve diminué. De ce fait, le catalyseur permet de travailler à une température plus faible pour une conversion similaire.

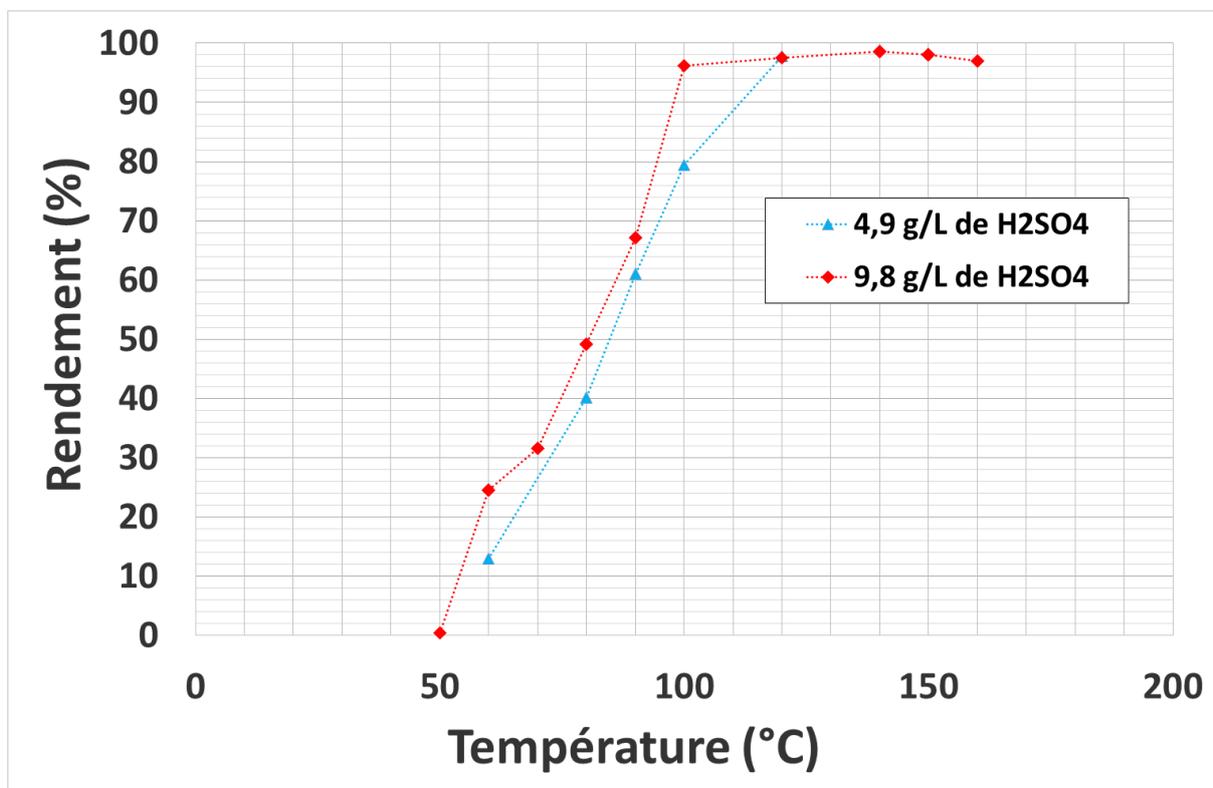


Figure IV-55. Rendement en diester (DES) obtenu avec temps de séjour dans le réacteur SiC de 4 min et 50 s. Pression : 20 bar.

Nous avons également étudié l'influence du temps de séjour des réactifs dans le réacteur SiC sur le rendement en diester, en faisant varier le débit du mélange réactionnel entre 5 et 20 ml.min⁻¹. Les résultats obtenus montrent classiquement que le rendement en diester augmente avec le temps de séjour, donc quand le débit diminue (figure IV-56). Nous constatons qu'une conversion de 70 % est obtenue à 120 °C avec un temps de séjour d'environ 1 min, ce qui démontre l'efficacité du réacteur SiC conçu. La mise en température extrêmement rapide du système, grâce au chauffage micro-ondes et à l'excellente diffusivité thermique du SiC, est la raison pour laquelle de tels rendements peuvent être atteints en des temps de séjour si courts. Une comparaison avec la réaction menée en réacteur parfaitement agité et une étude cinétique plus approfondie doivent être exploitées, ce qui dépasse le cadre de cette thèse.

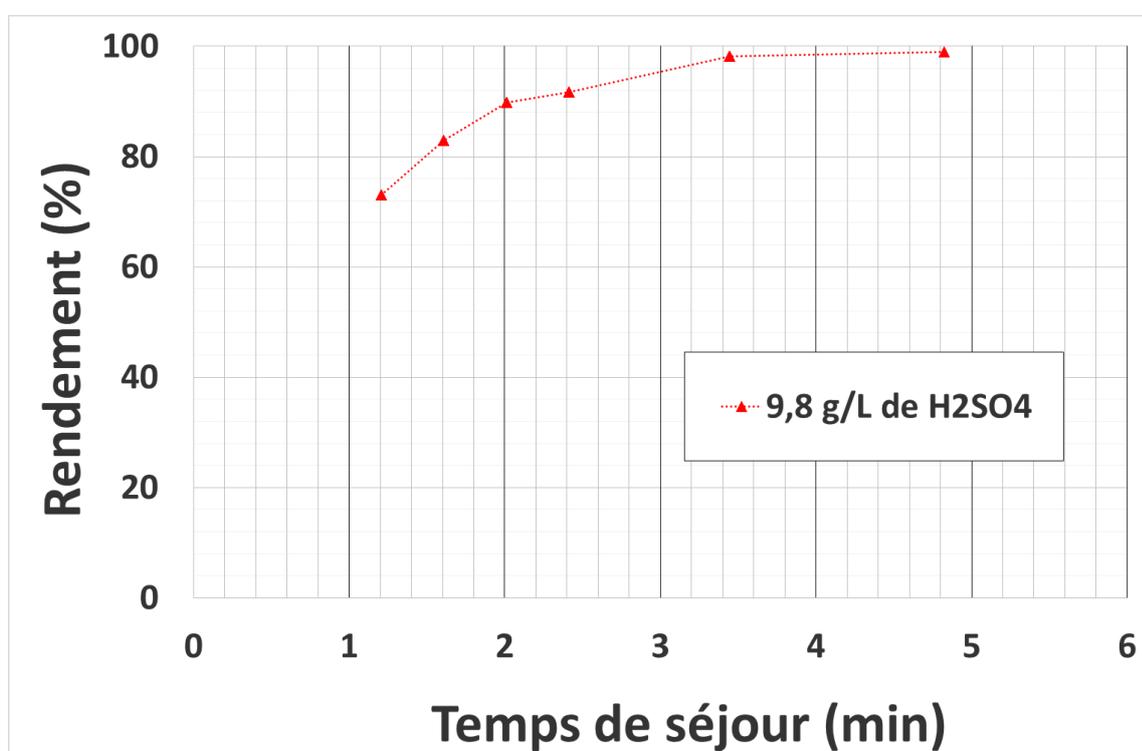


Figure IV-56. Rendement en diester (DES) obtenu pour une température de 120 °C, avec différents temps de séjour dans le réacteur SiC. Pression : 20 bar.

IV.5 Conclusion

En conclusion, les travaux de cette partie ont permis de mettre en évidence les interactions existantes entre les micro-ondes et un réacteur en carbure de silicium contenant un milieu réactionnel de propriétés diélectriques variables. La simulation a rendu possible l'étude et l'estimation de nombreux paramètres non accessibles expérimentalement, telles que les contributions du SiC et du fluide dans le chauffage. Dans tous les cas, le réacteur prototype

conçu, positionné de façon à ce que son plus grand côté soit parallèle au plus petit côté du guide, a permis une montée rapide de la température du fluide et son maintien relatif même avec des temps de séjour très courts. Compte tenu que le réacteur n'interagit pas en sa totalité avec les micro-ondes, un certain gradient de température se forme entre les zones, irradiée et non irradiée. De ce fait, une homogénéité parfaite du chauffage du fluide en circulation n'a pu être obtenue, et ceci malgré la bonne conduction et diffusivité thermique du SiC BOOSTEC®. Rappelons que la hauteur du réacteur a été initialement déterminée de sorte que les orifices entrées-sorties des canaux soient en dehors du guide d'ondes et surtout, du piège à ondes. Ce dernier oblige une partie conséquente du réacteur à être hors de la zone irradiée. Ceci peut être évité par l'utilisation d'une gaine métallique qui couvrirait l'ouverture au niveau du guide et épouserait la forme du réacteur, assurant ainsi une parfaite étanchéité aux ondes. Par conséquence, soit la taille du réacteur devrait être diminuée pour s'adapter à l'applicateur, soit un surdimensionnement de l'équipement micro-ondes serait nécessaire pour contenir le réacteur. Toutefois, la continuité métallique entre le réacteur et le guide d'ondes, entraînera d'énormes pertes de chaleur dans le réacteur.

D'autre part, nous avons optimisé le chauffage micro-ondes dans notre système de manière à obtenir un taux d'ondes réfléchies de moins de 1 %. Cela a non seulement conduit à un gain d'énergie mais aussi a réduit l'effet du fluide sur les performances énergétiques du système. Désormais quelle que soit la constante diélectrique du fluide utilisé, la puissance absorbée du système obtenu avec le montage Té E-H est de plus de 99 % de la puissance micro-ondes appliquée. Nous avons également réussi à chauffer efficacement des fluides de nature diélectrique différente et mettre en place avec succès une réaction de diestérification de l'acide succinique avec de l'éthanol. Un modèle thermique du système expérimental est proposé, permettant de prévoir l'échauffement de tout type de fluide de propriétés thermodynamiques connues. Le réacteur SiC conçu permet l'implémentation d'une chimie rapide quelle que soit la nature diélectrique des réactifs avec une efficacité de chauffage micro-ondes élevée.

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail de recherche était, de par l'étude des principes fondamentaux d'interaction des micro-ondes avec la matière, la mise en place d'une méthodologie pour la conception d'un réacteur micro-ondes pour tout type de chimie continue. Afin d'atteindre cet objectif, le carbure de silicium a été utilisé. Couplé au chauffage micro-ondes, le SiC permet un chauffage rapide et efficace de tout milieu réactionnel.

Conformément à ce qui a été défini, et pour atteindre ces objectifs, nous avons procédé à une étude bibliographique pour appréhender les fondamentaux de l'électromagnétisme et identifier les principaux équipements de mise en œuvre de réacteurs micro-ondes. Nous n'avons trouvé aucune mesure spécifique ou une méthode bien définie à suivre dans la conception d'un réacteur micro-ondes. Toutefois, nous avons pu déterminer que pour l'accomplissement de l'étude des interactions ondes-matière, nous avons besoin de maîtriser la distribution du champ électromagnétique et la densité de puissance micro-ondes dans l'applicateur. Il est également essentiel de connaître les propriétés physiques et chimiques des matériaux ou milieux qui seront soumis à ce champ, notamment leur permittivité et son évolution avec la température aux fréquences étudiées, tout en sachant que la connaissance des transferts thermiques est primordiale pour une optimisation énergétique de tout procédé. En conséquence, nous avons mené ce travail de recherche en tenant compte de tous ces critères.

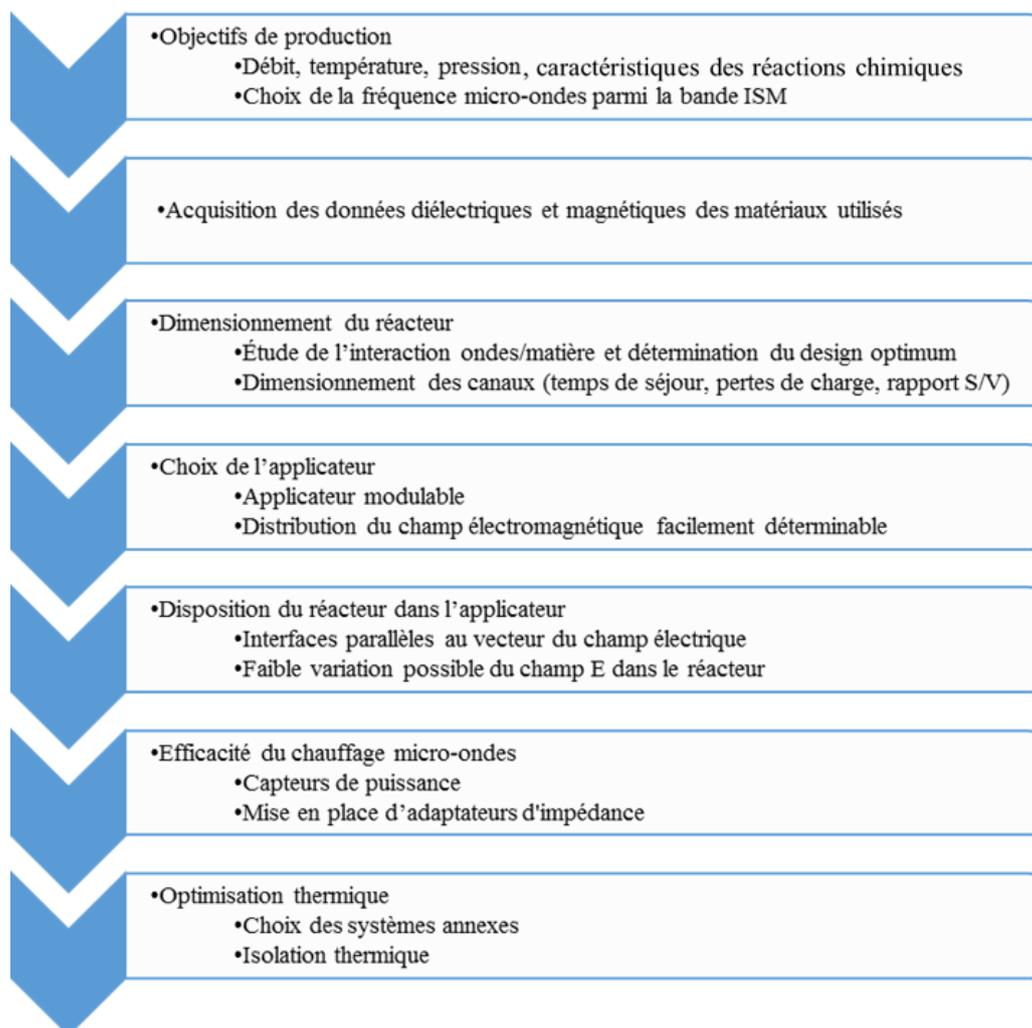
La première partie expérimentale s'est portée sur la caractérisation diélectrique et magnétique des matériaux utilisés. Ces derniers comprennent le SiC, qui est le matériau principal constituant le réacteur, et certains milieux réactionnels de natures diélectriques différentes. Les propriétés magnétiques de ces matériaux ont été extraites de la bibliographie ou mesurées lors d'une étude préliminaire : les milieux réactionnels utilisés lors de cette étude n'en présentent aucune, tandis que le carbure de silicium se caractérise par des propriétés magnétiques très faibles. La permittivité diélectrique complexe a été mesurée expérimentalement pour une gamme de fréquence micro-ondes entre 500 MHz à 20 GHz et pour différentes températures, entre 20 °C et 250 °C. Deux méthodes de mesures, réputées pour leur précision, ont été utilisées : la méthode de la sonde coaxiale et la méthode de mesure des petites perturbations en cavité résonnante parallélépipédique. Ces données nous permettent de prévoir et d'anticiper la manière dont ce matériau interagit avec un champ électromagnétique. Ces résultats montrent qu'en effet chaque matériau ou milieu réactionnel interagit différemment avec les micro-ondes et impacte ainsi le processus de chauffage. Cette base de données est également indispensable à la résolution des équations de propagation des ondes pour la détermination de la distribution du champ électromagnétique et de ce fait à une optimisation du procédé.

Suite à ces mesures, et dans le but de déterminer la conception optimale du futur réacteur micro-ondes en SiC, nous avons procédé, dans le chapitre III, à l'étude de la distribution du champ électrique dans un applicateur monomode à ondes stationnaires contenant du SiC et un fluide en tant que charge à chauffer. Plusieurs fluides de propriétés diélectriques très différentes ont été testés. Un modèle représentant le chauffage électromagnétique a été établi. Il permet la simulation d'une charge à chauffer dans un applicateur bien défini. Les simulations à partir de ce modèle ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux, toutefois une adaptation des échanges thermiques avec l'extérieur est nécessaire. Ce travail nous a permis de mettre en avant que la forme du réacteur SiC, plane ou arrondie, n'avait pas d'influence vis-à-vis du champ électrique, mais qu'il est préférable que la dimension du réacteur, qui est parallèle au champ E, occupe toute la hauteur du guide d'onde. Il existe également un optimum pour la taille du réacteur, notamment la dimension dans le sens de propagation des micro-ondes, correspondant à une distribution optimale du champ électrique dans l'applicateur. En plus des caractéristiques physiques de la charge à chauffer, d'autres paramètres physiques influencent le profil du champ électrique, telle la présence de circuits dérivés sur le guide d'ondes et la position de court-circuit par rapport à la charge à chauffer. Pour une optimisation du chauffage micro-ondes, il est essentiel de disposer d'un applicateur modulable équipé d'un adaptateur d'impédance et de capteurs de puissance. Nous avons également confirmé que la nature diélectrique du fluide affecte le profil du champ électrique et le chauffage micro-ondes, même avec une faible proportion volumique du fluide par rapport au SiC. Néanmoins, à l'aide du SiC, en tant que matériau pour le réacteur, nous avons pu chauffer efficacement des milieux réactionnels de différentes natures diélectriques, même ceux transparents aux micro-ondes. Le fluide est principalement chauffé par transfert thermique depuis le SiC, et s'il a un facteur de perte important, il dissipera par lui-même une partie de la puissance micro-ondes. Dans cette partie nous avons souligné la spécificité du chauffage micro-ondes qui s'ajoute aux phénomènes de transferts thermiques. De ce fait, et pour prendre en considération la géométrie du réacteur et l'aspect thermique, nous avons conçu un réacteur prototype pour une chimie à température élevée (150 °C – 200 °C) avec des temps de séjour de l'ordre de la minute.

Dans le chapitre IV, les performances thermique et chimique du réacteur prototype ont été mises en avant. Nous avons confirmé, par simulation, qu'effectivement la meilleure disposition du réacteur dans l'applicateur est la disposition (a) pour laquelle les interfaces du réacteur et des canaux sont parallèles au vecteur champ E. L'ajout d'un adaptateur d'impédance, type Té hybride, a permis l'obtention d'une efficacité du chauffage micro-ondes de plus de 99 %, et

cela quelle que soit la nature diélectrique du mélange réactionnel. Etant donné qu'une étude thermique est primordiale dans un procédé chimique sous micro-ondes, nous avons donc réalisé une première modélisation thermique du réacteur prototype. Les prédictions du modèle sont très satisfaisantes et ont été validées expérimentalement. La réaction de diestérification de l'acide succinique avec de l'éthanol a été sélectionnée pour tester la conversion chimique en réacteur SiC. Des conversions supérieures à 70 % ont été obtenues dans le réacteur à 120 °C sous 20 bar pour des temps de séjour de l'ordre de la minute.

Enfin, le développement de ce réacteur micro-ondes en SiC est un succès puisqu'il a permis de mener efficacement la réaction cible avec un taux d'ondes réfléchies très inférieur à 1 % dans le système. Ce réacteur micro-ondes conçu en SiC permet l'implémentation de toute chimie rapide quelle que soit la nature diélectrique des réactifs avec une efficacité de chauffage micro-ondes très élevée. La méthodologie de conception du réacteur micro-ondes établie au cours de cette thèse peut se résumer avec le schéma ci-dessous.



Méthodologie pour la conception d'un réacteur à flux continu sous micro-ondes.

Perspectives

Plusieurs perspectives, en tant que prolongement de cette thèse, peuvent être proposées. Le réacteur prototype peut être désormais testé sur d'autres types de réactions chimiques avec des conditions plus sévères. Il est également possible de s'affranchir du gradient de température le long du réacteur SiC en adaptant la taille de l'applicateur à celle du réacteur. De cette manière l'intégralité du volume du réacteur sera logée dans l'applicateur et interagira en sa totalité avec les micro-ondes, induisant un échauffement plus homogène de l'ensemble. Pour y parvenir, il est nécessaire de mettre en place un système d'étanchéité moins encombrant que celui actuellement utilisé. Cette démarche réduira également les pertes thermiques étant donné que le système actuel, qui se présente sous forme d'une large pièce métallique, induit d'importantes pertes d'énergie par transfert de chaleur par conduction depuis le SiC.

Plusieurs réacteurs peuvent être reliés en série dans le but d'augmenter le temps de séjour. D'autre part, l'hydrodynamique dans le réacteur peut également être améliorée en concevant des tubes avec une géométrie plus travaillée et étudiée qui favorisera la turbulence et le micromélange dans le fluide. Une mise à l'échelle du système micro-ondes peut être réalisée en travaillant avec une fréquence plus faible, telle que la fréquence de 915 MHz.

Ce travail de thèse est un tremplin pour un projet bien plus ambitieux. Les données et les conclusions obtenues lors de ce travail de thèse, constituent les fondations pour le développement et la conception d'un réacteur micro-ondes en continu intensifié et à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques

- Abramovitch, R.A. (1991). Applications of Microwave Energy in Organic Chemistry. a Review. *Org. Prep. Proced. Int.* 23, 683–711.
- Akerlof, G. (1932). Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 4125–4139.
- Allen, D.T., and Shonnard, D.R. (2001). *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes* (Pearson Education).
- Amore, K.M., and Leadbeater, N.E. (2007). Microwave-Promoted Esterification Reactions: Optimization and Scale-Up. *Macromol. Rapid Commun.* 28, 473–477.
- Anastas, P., and Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* 39, 301–312.
- Anastas, P.T., and Kirchhoff, M.M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Acc. Chem. Res.* 35, 686–694.
- Antonio de la Hoz, A.D.-O. (2007). Review on non-thermal effects of microwave irradiation in organic synthesis. *J. Microw. Power Electromagn. Energy Publ. Int. Microw. Power Inst.* 41, 44–64.
- Aparicio, S., and Alcalde, R. (2008). Microwave dielectric spectroscopy of pure and mixed aromatic ester solvents. *PMC Phys. B* 1, 4.
- Appleton, T.J., Colder, R.I., Kingman, S.W., Lowndes, I.S., and Read, A.G. (2005). Microwave technology for energy-efficient processing of waste. *Appl. Energy* 81, 85–113.
- Ashley, B., Lovingood, D.D., Chiu, Y.-C., Gao, H., Owens, J., and Strouse, G.F. (2015). Specific effects in microwave chemistry explored through reactor vessel design, theory, and spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 27317–27327.
- Auge, J., and Scherrmann, M.-C. (2017). *Chimie verte: Concepts et applications* (EDP Sciences).
- Bagley, M.C., Jenkins, R.L., Lubinu, M.C., Mason, C., and Wood, R. (2005). A Simple Continuous Flow Microwave Reactor. *J. Org. Chem.* 70, 7003–7006.
- Balanis, C.A. (1992). Antenna theory: a review. *Proc. IEEE* 80, 7–23.
- Bana, P., and Greiner, I. (2016). Interpretation of the Effects of Microwaves. In *Milestones in Microwave Chemistry*, G. Keglevich, ed. (Springer International Publishing), pp. 77–110.

Barba, A.A., and d'Amore, M. (2012). Relevance of Dielectric Properties in Microwave Assisted Processes. Edited by Sandra Costanzo, ISBN 978-953-51-0848-1, 170 pages.

Barbier-Baudry, D., Brachais, L., Cretu, A., Gattin, R., Loupy, A., and Stuerger, D. (2003). Synthesis of polycaprolactone by microwave irradiation — an interesting route to synthesize this polymer via green chemistry. *Environ. Chem. Lett.* 1, 19–23.

Bart, H.J., Reidetschläger, J., Schatka, K., and Lehmann, A. (1994). Kinetics of esterification of succinic anhydride with methanol by homogeneous catalysis. *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 1013–1021.

Baxendale, I.R., Griffiths-Jones, C.M., Ley, S.V., and 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.

Baxendale, I.R., Hayward, J.J., and Ley, S.V. (2007). Microwave Reactions Under Continuous Flow Conditions. *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 10, 802–836.

Baxendale, I.R., Hornung, C., Ley, S.V., Molina, J. de M.M., and Wikström, A. (2013). Flow Microwave Technology and Microreactors in Synthesis. *Aust. J. Chem.* 66, 131–144.

Bechthold, I., Bretz, K., Kabasci, S., Kopitzky, R., and Springer, A. (2008). Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources. *Chem. Eng. Technol.* 31, 647–654.

Benaskar, F., Ben-Abdelmoumen, A., Patil, N.G., Rebrov, E.V., Meuldijk, J., Hulshof, L.A., Hessel, V., Krtschil, U., and Schouten, J.C. (2011). Cost Analysis for a Continuously Operated Fine Chemicals Production Plant at 10 Kg/Day Using a Combination of Microprocessing and Microwave Heating. *J. Flow Chem.* 1, 74–89.

Benaskar, F., Patil, N.G., Engels, V., Rebrov, E.V., Meuldijk, J., Hulshof, L.A., Hessel, V., Wheatley, A.E.H., and Schouten, J.C. (2012). Microwave-assisted Cu-catalyzed Ullmann ether synthesis in a continuous-flow milli-plant. *Chem. Eng. J.* 207–208, 426–439.

Benaskar, F., Patil, N., Rebrov, V., Schouten, J., and Hessel, V. (2015). Microwaves in Cu-Catalyzed Organic Synthesis in Batch and Flow Mode. In *Microwaves in Catalysis*, S. Horikoshi, and N. Serpone, eds. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), pp. 109–140.

Benedict, D.J., Parulekar, S.J., and Tsai, S.-P. (2006). Pervaporation-assisted esterification of lactic and succinic acids with downstream ester recovery. *J. Membr. Sci.* 281, 435–445.

- Bengtsson, N.E., and Risman, P. O (1971). Dielectric Properties of Foods at 3 GHz as Determined by a Cavity Perturbation Technique. *J. Microw. Power* 6, 107–123.
- Bergamelli, F., Iannelli, M., Marafie, J.A., and Moseley, J.D. (2010). A Commercial Continuous Flow Microwave Reactor Evaluated for Scale-Up. *Org. Process Res. Dev.* 14, 926–930.
- Beyer, R., and Rosenberg, U. (2003). CAD of magic tee with interior stepped post for high performance designs. In *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest, 2003*, pp. 1207–1210 vol.2.
- Bierbaum, R., Nüchter, M., and Ondruschka, B. (2005). Microwave-Assisted Reaction Engineering: Microwave Apparatus at Mini-Plant Scale with Online Analysis. *Chem. Eng. Technol.* 28, 427–431.
- Binh, L.N. (2013). *Wireless and Guided Wave Electromagnetics: Fundamentals and Applications* (CRC Press).
- Bogdal, D. (2005). *Microwave-assisted Organic Synthesis: One Hundred Reaction Procedures* (Elsevier).
- Bonnet, C., Estel, L., Ledoux, A., Mazari, B., and Louis, A. (2004). Study of the thermal repartition in a microwave reactor: application to the nitrobenzene hydrogenation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 43, 1435–1440.
- Bose, A.K., Manhas, M.S., Ghosh, M., Shah, M., Raju, V.S., Bari, S.S., Newaz, S.N., Banik, B.K., Chaudhary, A.G., and Barakat, K.J. (1991). Microwave-induced organic reaction enhancement chemistry. 2. Simplified techniques. *J. Org. Chem.* 56, 6968–6970.
- Bose, A.K., Manhas, M.S., Banik, B.K., and Robb, E.W. (1994). Microwave-induced organic reaction enhancement (more) chemistry: Techniques for rapid, safe and inexpensive synthesis. *Res. Chem. Intermed.* 20, 1–11.
- Bowman, M.D., Holcomb, J.L., Kormos, C.M., Leadbeater, N.E., and Williams, V.A. (2008). Approaches for Scale-Up of Microwave-Promoted Reactions. *Org. Process Res. Dev.* 12, 41–57.
- Bowman, M.D., Schmink, J.R., McGowan, C.M., Kormos, C.M., and Leadbeater, N.E. (2008). Scale-Up of Microwave-Promoted Reactions to the Multigram Level Using a Sealed-Vessel Microwave Apparatus. *Org. Process Res. Dev.* 12, 1078–1088.

- Bozell, J.J., and R. Petersen, G. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chem.* 12, 539–554.
- Bozell, J.J. (2001). Chemicals and Materials from Renewable Resources. In *Chemicals and Materials from Renewable Resources*, (American Chemical Society), 1–9.
- Budarin, V., Luque, R., Macquarrie, D.J., and Clark, J.H. (2007a). Towards a Bio-Based Industry: Benign Catalytic Esterifications of Succinic Acid in the Presence of Water. *Chem. – Eur. J.* 13, 6914–6919.
- Budarin, V., Clark, H.J., Luque, R., and Macquarrie, D.J. (2007b). Versatile mesoporous carbonaceous materials for acid catalysis. *Chem. Commun.* 0, 634–636.
- Burgemeister, E.A., von Muench, W., and Pettenpaul, E. (1979). Thermal conductivity and electrical properties of 6H silicon carbide. *J. Appl. Phys.* 50, 5790–5794.
- Bussey, H.E. (1967). Measurement of RF properties of materials a survey. *Proc. IEEE* 55, 1046–1053.
- Bykov, Y.V., Rybakov, K.I., and Semenov, V.E. (2001). High-temperature microwave processing of materials. *J. Phys. Appl. Phys.* 34, R55.
- Cablewski, T., Faux, A.F., and Strauss, C.R. (1994). Development and Application of a Continuous Microwave Reactor for Organic Synthesis. *J. Org. Chem.* 59, 3408–3412.
- Caddick, S. (1995). Microwave assisted organic reactions. *Tetrahedron* 51, 10403–10432.
- Cecilia, R., Kunz, U., and Turek, T. (2007). Possibilities of process intensification using microwaves applied to catalytic microreactors. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46, 870–881.
- Chemat, F., Poux, M., de Martino, J.-L., and Berlan, J. (1996). A new continuous-flow recycle microwave reactor for homogeneous and heterogeneous chemical reactions. *Chem. Eng. Technol.* 19, 420–424.
- Chen, G., Li, K., and Ji, Z. (1994). Bilayered dielectric measurement with an open-ended coaxial probe. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 42, 966–971.
- Chen, H., Wu, B.-I., Zhang, B., and Kong, J.A. (2007). Electromagnetic Wave Interactions with a Metamaterial Cloak. *Phys. Rev. Lett.* 99, 063903.

- Chen, S.-T., Chiou, S.-H., and Wang, K.-T. (1990). Preparative scale organic synthesis using a kitchen microwave oven. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 807.
- Chen, S.-T., Chiou, S.-H., and Wang, K.-T. (1991). Enhancement of Chemical Reactions by Microwave Irradiation. *J. Chin. Chem. Soc.* 38, 85–91.
- Chung, B.-K. (2007). Dielectric Constant Measurement for Thin Material at Microwave Frequencies. *Prog. Electromagn. Res.* 75, 239–252.
- Clark, J.H., Budarin, V., Dugmore, T., Luque, R., Macquarrie, D.J., and Strelko, V. (2008). Catalytic performance of carbonaceous materials in the esterification of succinic acid. *Catal. Commun.* 9, 1709–1714.
- Clark, D.E., and Sutton, W.H. (1996). Microwave Processing of Materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 26, 299–331.
- Collin, R.E. (2001). *Foundations for microwave engineering* (John Wiley and Sons).
- Comer, E., and Organ, M.G. (2005a). A Microcapillary System for Simultaneous, Parallel Microwave-Assisted Synthesis. *Chem. – Eur. J.* 11, 7223–7227.
- Comer, E., and Organ, M.G. (2005b). A Microreactor for Microwave-Assisted Capillary (Continuous Flow) Organic Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8160–8167.
- Cravotto, G., Di Carlo, S., Curini, M., Tumiatti, V., and Roggero, C. (2007). A new flow reactor for the treatment of polluted water with microwave and ultrasound. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 205–208.
- Dallinger, D., and Kappe, C.O. (2007). Microwave-Assisted Synthesis in Water as Solvent. *Chem. Rev.* 107, 2563–2591.
- Das, S., Mukhopadhyay, A.K., Datta, S., and Basu, D. (2009). Prospects of microwave processing: An overview. *Bull. Mater. Sci.* 32, 1–13.
- Dean, J.A. (1990). *Lange's Handbook of Chemistry*. *Mater. Manuf. Process.* 5, 687–688.
- Delhomme, C., Weuster-Botz, D., and E. Kühn, F. (2009). Succinic acid from renewable resources as a C 4 building-block chemical—a review of the catalytic possibilities in aqueous media. *Green Chem.* 11, 13–26.

- Delhomme, C., Goh, S.L.M., Kühn, F.E., and Weuster-Botz, D. (2012). Esterification of bio-based succinic acid in biphasic systems: Comparison of chemical and biological catalysts. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 80, 39–47.
- Deshpande, M.D., Reddy, C.J., Tiemsin, P.I., and Cravey, R. (1997). A new approach to estimate complex permittivity of dielectric materials at microwave frequencies using waveguide measurements. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 45, 359–366.
- Dudley, G.B., Stiegman, A.E., and Rosana, M.R. (2013). Correspondence on Microwave Effects in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 7918–7923.
- Ellison, W.J. (2007). Permittivity of Pure Water, at Standard Atmospheric Pressure, over the Frequency Range 0–25THz and the Temperature Range 0–100°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 36, 1–18.
- Ellison, W.J., Lamkaouchi, K., and Moreau, J.-M. (1996). Water: a dielectric reference. *J. Mol. Liq.* 68, 171–279.
- Estel, L., Bonnet, C., Delmotte, M., and Cosmao, J.M. (2003). Kinetic Analysis via Microwave Dielectric Measurements. *Chem. Eng. Res. Des.* 81, 1212–1216.
- Estel, L., Poux, M., Benamara, N., and Polaert, I. (2017). Continuous flow-microwave reactor: Where are we? *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 113, 56–64.
- Esveld, F.C. (2000). Scale Continuous Microwave Dry-Media Reactor - Part II: Application to Waxy Esters Production. *Chem. Eng. Technol.* 23 5429-435.
- Floriano, W.B., and Nascimento, M.A.C. (2004). Dielectric constant and density of water as a function of pressure at constant temperature. *Braz. J. Phys.* 34, 38–41.
- Fumagalli, C., and Fumagalli, C. (2006). Succinic Acid and Succinic Anhydride, Succinic Acid and Succinic Anhydride. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (John Wiley & Sons, Inc., John Wiley & Sons, Inc.).
- Fumagalli, C., and Updated by Staff (2006). Succinic Acid and Succinic Anhydride. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons Inc, ed. (Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.), p.
- Galema, S.A. (1997). Microwave chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 26, 233-238.

- Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., and Rousell, J. (1986). The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* 27, 279–282.
- Gedye, R.N., Smith, F.E., and Westaway, K.C. (1988). The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. *Can. J. Chem.* 66, 17–26.
- Ghodgaonkar, D.K., Varadan, V.V., and Varadan, V.K. (1989). A free-space method for measurement of dielectric constants and loss tangents at microwave frequencies. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 38, 789–793.
- Ghodgaonkar, D.K., Varadan, V.V., and Varadan, V.K. (1990). Free-space measurement of complex permittivity and complex permeability of magnetic materials at microwave frequencies. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 39, 387–394.
- Ghoshtagore, R.N., and Coble, R.L. (1966). Self-Diffusion in Silicon Carbide. *Phys. Rev.* 143, 623–626.
- Giguere, R.J., Bray, T.L., Duncan, S.M., and Majetich, G. (1986). Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* 27, 4945–4948.
- Gjuraj, E., Kongoli, R., and Shore, G. (2012). Combination of Flow Reactors with Microwave-Assisted Synthesis: Smart Engineering Concept for Steering Synthetic Chemistry on the “Fast Lane.” *Chem. Biochem. Eng. Q.* 26, 285–307.
- Glasnov, T.N., and Kappe, C.O. (2007). Microwave-Assisted Synthesis under Continuous-Flow Conditions. *Macromol. Rapid Commun.* 28, 395–410.
- Glasnov, T.N., and Kappe, C.O. (2011). The Microwave-to-Flow Paradigm: Translating High-Temperature Batch Microwave Chemistry to Scalable Continuous-Flow Processes. *Chem. – Eur. J.* 17, 11956–11968.
- Glasnov, T.N., Vugts, D.J., Koningstein, M.M., Desai, B., Fabian, W.M.F., Orru, R.V.A., and Kappe, C.O. (2006). Microwave-Assisted Dimroth Rearrangement of Thiazines to Dihydropyrimidinethiones: Synthetic and Mechanistic Aspects. *QSAR Comb. Sci.* 25, 509–518.
- Gregory, A.P., Clarke, R.N. (2012). Tables of the Complex Permittivity of Dielectric Reference Liquids at Frequencies up to 5 GHz. NPL REPORT MAT 23.

Gronnow, M.J., White, R.J., Clark, J.H., and Macquarrie, D.J. (2005). Energy Efficiency in Chemical Reactions: A Comparative Study of Different Reaction Techniques. *Org. Process Res. Dev.* 9, 516–518.

Guan, Y., Nakayama, T., and Nikawa, Y. (2006). Study on complex permittivity of materials with temperature change by microwave heating. In 2006 Asia-Pacific Microwave Conference, 1449–1452.

Gutmann, B., Obermayer, D., Reichart, B., Prekodravac, B., Irfan, M., Kremsner, J.M., and Kappe, C.O. (2010). Sintered Silicon Carbide: A New Ceramic Vessel Material for Microwave Chemistry in Single-Mode Reactors. *Chem. – Eur. J.* 16, 12182–12194.

Hamelin, J., Mehl, J.B., and Moldover, M.R. (1998). The Static Dielectric Constant of Liquid Water Between 274 and 418 K Near the Saturated Vapor Pressure. *Int. J. Thermophys.* 19, 1359–1380.

Harris, G.L. (1995). Properties of Silicon Carbide (IET).

He, P., Haswell, S.J., and Fletcher, P.D.I. (2004a). Microwave heating of heterogeneously catalysed Suzuki reactions in a micro reactor. *Lab. Chip* 4, 38.

He, P., Haswell, S.J., and Fletcher, P.D.I. (2004b). Microwave-assisted Suzuki reactions in a continuous flow capillary reactor. *Appl. Catal. Gen.* 274, 111–114.

He, P., Haswell, S.J., and I. Fletcher, P.D. (2005a). Efficiency, monitoring and control of microwave heating within a continuous flow capillary reactor. *Sens. Actuators B Chem.* 105, 516–520.

He, P., Watts, P., Marken, F., and Haswell, S.J. (2005b). Electrolyte free electro-organic synthesis: The cathodic dimerisation of 4-nitrobenzylbromide in a micro-gap flow cell. *Electrochem. Commun.* 7, 918–924.

He, P., Haswell, S.J., Fletcher, P.D.I., Kelly, S.M., and Mansfield, A. (2011). Scaling up of continuous-flow, microwave-assisted, organic reactions by varying the size of Pd-functionalized catalytic monoliths. *Beilstein J. Org. Chem.* 7, 1150–1157.

Heinola, J.M., Latti, K.P., Silventoinen, P., Strom, J.P., and Kettunen, M. (2004). A new method to measure dielectric constant and dissipation factor of printed circuit board laminate material in function of temperature and frequency. In 9th International Symposium on Advanced

Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces (IEEE Cat. No.04TH8742). 2004 Proceedings, 235–240.

Herdrich, G., Fertig, M., Löhle, S., Pidan, S., Auweter-Kurtz, M., and Laux, T. (2005). Oxidation Behavior of Siliconcarbide-Based Materials by Using New Probe Techniques. *J. Spacecr. Rockets* 42, 817–824.

Herrero, M.A., Kremsner, J.M., and Kappe, C.O. (2008). Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry. *J. Org. Chem.* 73, 36–47.

Hessel, V. (2009). Novel Process Windows – Gate to Maximizing Process Intensification via Flow Chemistry. *Chem. Eng. Technol.* 32, 1655–1681.

Hessel, V., Cortese, B., and de Croon, M.H.J.M. (2011). Novel process windows – Concept, proposition and evaluation methodology, and intensified superheated processing. *Chem. Eng. Sci.* 66, 1426–1448.

Hoon, W.F., Jack, S.P., Malek, M.F.A., and Hasssan, N. (2012). Alternatives for PCB Laminates: Dielectric Properties' Measurements at Microwave Frequencies.

Horikoshi, S., and Serpone, N. (2014). Role of microwaves in heterogeneous catalytic systems. *Catal. Sci. Technol.* 4, 1197–1210.

Horikoshi, S., and Serpone, N. (2015). *Microwaves in Catalysis: Methodology and Applications* (John Wiley & Sons).

Horikoshi, S., Abe, H., Torigoe, K., Abe, M., and Serpone, N. (2010). Access to small size distributions of nanoparticles by microwave-assisted synthesis. Formation of Ag nanoparticles in aqueous carboxymethylcellulose solutions in batch and continuous-flow reactors. *Nanoscale* 2, 1441–1447.

Horikoshi, S., Sumi, T., and Serpone, N. (2013). A hybrid microreactor/microwave high-pressure flow system of a novel concept design and its application to the synthesis of silver nanoparticles. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 73, 59–66.

Hoz, A. de la, and Loupy, A. (2013). *Microwaves in Organic Synthesis, 2 Volume Set* (John Wiley & Sons).

Hoz, A. de la, Diaz-Ortiz, A., and Prieto, P. (2016). CHAPTER 1 Microwave-Assisted Green Organic Synthesis. 1–33.

Hoz, A. de la, Diaz-Ortiz, A., and Moreno, A. (2004). Selectivity in Organic Synthesis Under Microwave Irradiation. *Curr. Org. Chem.* 8, 903–918.

Hoz, A. de la, Diaz-Ortiz, A., and Moreno, A. (2005). Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.* 34, 164.

Isfort, P., Penzkofer, T., Pfaff, E., Bruners, P., Günther, R.W., Schmitz-Rode, T., and Mahnken, A.H. (2010). Silicon Carbide as a Heat-enhancing Agent in Microwave Ablation: In Vitro Experiments. *Cardiovasc. Intervent. Radiol.* 34, 833–838.

Jachuck, R.J., Selvaraj, K.D., and Varma, S.R. (2006). Process intensification: oxidation of benzyl alcohol using a continuous isothermal reactor under microwave irradiation. *Green Chem.* 8, 29–33.

Jermy, B.R., and Pandurangan, A. (2005). A highly efficient catalyst for the esterification of acetic acid using n-butyl alcohol. *J. Mol. Catal. Chem.* 237, 146–154.

Jermy, B.R., and Pandurangan, A. (2005). Catalytic application of Al-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohols. *Appl. Catal. Gen.* 288, 25–33.

Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W., and Miles, N.J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 34, 75–90.

Kaatze, U. (1989). Complex permittivity of water as a function of frequency and temperature. *J. Chem. Eng. Data* 34, 371–374.

Kappe, C.O. (2002). High-speed combinatorial synthesis utilizing microwave irradiation. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 6, 314–320.

Kappe, C.O. (2004). Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 6250–6284.

Kappe, C.O. (2013a). Reply to the Correspondence on Microwave Effects in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 7924–7928.

Kappe, C.O. (2013b). Unraveling the Mysteries of Microwave Chemistry Using Silicon Carbide Reactor Technology. *Acc. Chem. Res.* 46, 1579–1587.

Kappe, C.O., and Dallinger, D. (2009). Controlled microwave heating in modern organic synthesis: highlights from the 2004–2008 literature. *Mol. Divers.* 13, 71–193.

Kappe, C.O., and Stadler, A. (2006). *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry* (John Wiley & Sons).

Kappe, C.O., Dallinger, D., and Murphree, S.S. (2008a). *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists* (John Wiley & Sons).

Kappe, C.O. (2008b). Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 37, 1127.

Kappe, C.O., Stadler, A., and Dallinger, D. (2012). *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry* (John Wiley & Sons).

Kappe, C.O., Pieber, B., and Dallinger, D. (2013). Microwave Effects in Organic Synthesis: Myth or Reality? *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 1088–1094.

Khadilkar, B.M., and Madyar, V.R. (2001). Scaling Up of Dihydropyridine Ester Synthesis by Using Aqueous Hydrotrope Solutions in a Continuous Microwave Reactor. *Org. Process Res. Dev.* 5, 452–455.

Kim, K.-J., Oleksak, R.P., Hostetler, E.B., Peterson, D.A., Chandran, P., Schut, D.M., Paul, B.K., Herman, G.S., and Chang, C.-H. (2014). Continuous Microwave-Assisted Gas–Liquid Segmented Flow Reactor for Controlled Nucleation and Growth of Nanocrystals. *Cryst. Growth Des.* 14, 5349–5355.

Kingston, H.M., Haswell, S.J. (1997). *Microwave-enhanced chemistry* (American Chemical Society).

Kobayashi, T., and Nikawa, Y. (2010). Dynamic measurement of temperature dependent permittivity of liquid material using microwaves. In *2010 Asia-Pacific Microwave Conference*, 1368–1371.

Kolah, A.K., Asthana, N.S., Vu, D.T., Lira, C.T., and Miller, D.J. (2008). Reaction Kinetics for the Heterogeneously Catalyzed Esterification of Succinic Acid with Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 5313–5317.

Komarov, V.V. (2012). *Handbook of Dielectric and Thermal Properties of Materials at Microwave Frequencies* (Artech House).

- Komarov, V.V., and Tang, J. (2004). Dielectric permittivity and loss factor of tap water at 915 MHz. *Microw. Opt. Technol. Lett.* 42, 419–420.
- Komarov, V., Wang, S., and Tang, J. (2005). Permittivity and Measurements. In *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering*, (John Wiley & Sons, Inc.).
- Komorowska, M., Stefanidis, G.D., Van Gerven, T., and Stankiewicz, A.I. (2009). Influence of microwave irradiation on a polyesterification reaction. *Chem. Eng. J.* 155, 859–866.
- Komorowska-Durka, M., Loo, M.B. t, Sturm, G.S.J., Radoiu, M., Oudshoorn, M., Van Gerven, T., Stankiewicz, A.I., and Stefanidis, G.D. (2013). Novel microwave reactor equipment using internal transmission line (INTLI) for efficient liquid phase chemistries: A study-case of polyester preparation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 69, 83–89.
- Konda, V., Rydfjord, J., Sävmarker, J., and Larhed, M. (2014). Safe Palladium-Catalyzed Cross-Couplings with Microwave Heating Using Continuous-Flow Silicon Carbide Reactors. *Org. Process Res. Dev.* 18, 1413–1418.
- Kraszewski, A. (1980). Microwave Aquametry. In 1980 10th European Microwave Conference, 48–58.
- Kraszewski, A.W., and Nelson, S.O. (1993). Nondestructive Microwave Measurement of Moisture Content and Mass of Single Peanut Kernels. *Trans. ASAE* 36, 127–134.
- Kraszewski, A.W., and Nelson, S.O. (1996). Resonant Cavity Perturbation Some New Applications of an Old Measuring Technique. *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 31, 178–187.
- Krempf, P. (2004). *Electromagnétisme: PC-PSI* (Editions Bréal).
- Kremsner, J.M., and Kappe, C.O. (2006). Silicon Carbide Passive Heating Elements in Microwave-Assisted Organic Synthesis. *J. Org. Chem.* 71, 4651–4658.
- Kremsner, J.M., Stadler, A., and Kappe, C.O. (2006). The Scale-Up of Microwave-Assisted Organic Synthesis. In *Microwave Methods in Organic Synthesis*, M. Larhed, and K. Olofsson, eds. (Springer Berlin Heidelberg), pp. 233–278.
- Krupka, J. (2006). Frequency domain complex permittivity measurements at microwave frequencies. *Meas. Sci. Technol.* 17, R55.

- Ku, H.S., Siores, E., Taube, A., and Ball, J.A.R. (2002). Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies. *Comput. Ind. Eng.* 42, 281–290.
- Kuang, W., and Nelson, S.O. Low-Frequency Dielectric Properties Of Biological Tissues: A Review with Some New Insights. *Trans. ASAE* 41, 173–184.
- Kunz, U., Kirschning, A., Wen, H.-L., Solodenko, W., Cecilia, R., Kappe, C.O., and Turek, T. (2005). Monolithic polymer/carrier materials: Versatile composites for fine chemical synthesis. *Catal. Today* 105, 318–324.
- Larhed, M., and Hallberg, A. (2001). Microwave-assisted high-speed chemistry: a new technique in drug discovery. *Drug Discov. Today* 6, 406–416.
- Larhed, M., and Olofsson, K. (2006). *Microwave Methods in Organic Synthesis* (Springer).
- Larhed, M., Moberg, C., and Hallberg, A. (2002). Microwave-Accelerated Homogeneous Catalysis in Organic Chemistry. *Acc. Chem. Res.* 35, 717–727.
- Lata, S., Singh, K.C., and Ahlawat, S. (2009). A study of dielectric properties and refractive indices of aniline + benzene, + toluene, + o-xylene, and + p-xylene at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* 147, 191–197.
- Leadbeater, N.E. (2010). *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry* (CRC Press).
- Leadbeater, N.E., Williams, V.A., Barnard, T.M., and Collins, M.J. (2006). Open-Vessel Microwave-Promoted Suzuki Reactions Using Low Levels of Palladium Catalyst: Optimization and Scale-Up. *Org. Process Res. Dev.* 10, 833–837.
- Lee, W.-H. (2015). Development of microreactor setups for microwave organic synthesis. Thesis. Massachusetts Institute of Technology.
- Legras, B., Polaert, I., Estel, L., and Thomas, M. (2011). Mechanisms Responsible for Dielectric Properties of Various Faujasites and Linde Type A Zeolites in the Microwave Frequency Range. *J. Phys. Chem. C* 115, 3090–3098.
- Legras, B., Polaert, I., Estel, L., and Thomas, M. (2012). Effect of Alkaline Cations in Zeolites on their Dielectric Properties. *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 46, 5–11.
- Leonelli, C., and Veronesi, P. (2015). Microwave Reactors for Chemical Synthesis and Biofuels Preparation. In *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave*, Z. Fang, R.L.S. Jr, and X. Qi, eds. (Springer Netherlands), 17–40.

Letcher, T., Scott, J., and Patterson, D.A. (2014). *Chemical Processes for a Sustainable Future* (Royal Society of Chemistry).

Lew, A., Krutzik, P.O., Hart, M.E., and Chamberlin, A.R. (2002). Increasing Rates of Reaction: Microwave-Assisted Organic Synthesis for Combinatorial Chemistry. *J. Comb. Chem.*, 95-105.

Li, Y., Radoiu, M., Fabiano-Tixier, A.-S., and Chemat, F. (2012). From Laboratory to Industry: Scale-Up, Quality, and Safety Consideration for Microwave-Assisted Extraction. In *Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds*, F. Chemat, and G. Cravotto, eds. (Springer US), 207–229.

Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., and Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron* 57, 9225–9283.

Lilja, J., Wärnå, J., Salmi, T., Pettersson, L.J., Ahlkvist, J., Grénman, H., Rönnholm, M., and Murzin, D.Y. (2005). Esterification of propanoic acid with ethanol, 1-propanol and butanol over a heterogeneous fiber catalyst. *Chem. Eng. J.* 115, 1–12.

Liu, Y., Ranucci, E., Söderqvist Lindblad, M., and Albertsson, A.-C. (2001). New biodegradable polymers from renewable sources: Polyester-carbonates based on 1,3-propylene-co-1,4-cyclohexanedimethylene succinate. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 39, 2508–2519.

Liu, Y., Lotero, E., and Goodwin Jr., J.G. (2006). Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *J. Mol. Catal. Chem.* 245, 132–140.

Loupy, A. (2004). Solvent-free microwave organic synthesis as an efficient procedure for green chemistry. *Comptes Rendus Chim.* 7, 103–112.

Loupy, A. (2006). *Microwaves in organic synthesis* (Wiley-VCH;John Wiley, distributor)].

Loupy, A., Petit, A., Ramdani, M., Yvanaeff, C., Majdoub, M., Labiad, B., and Villemin, D. (1993). The synthesis of esters under microwave irradiation using dry-media conditions. *Can. J. Chem.* 71, 90–95.

Loupy, A., Petit, A., Hamelin, J., Texier-Boullet, F., Jacquault, P., and Mathé, D. (1998). New Solvent-Free Organic Synthesis Using Focused Microwaves. *Synthesis* 1998, 1213–1234.

Loupy, A., Perreux, L., Liagre, M., Burle, K., and Moneuse, M. (2009). Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms. *Pure Appl. Chem.* 73, 161–166.

- Macioszczyk, J., Słobodzian, P., Malecha, K., and Golonka, L.J. (2015). Microfluidical Microwave Reactor for Accelerating Chemical Reactions. *Procedia Eng.* 120, 683–686.
- Majetich, G., and Hicks, R. (1994). Applications of microwave accelerated organic chemistry. *Res. Chem. Intermed.* 20, 61–77.
- Man, A.K., and Shahidan, R. (2007). Microwave-assisted Chemical Reactions. *J. Macromol. Sci. Part A* 44, 651–657.
- Mansoori, Y., Seyidov Tataroglu, F., and Sadaghian, M. (2005). Esterification of carboxylic acids by tributyl borate under solvent- and catalyst-free conditions. *Green Chem.* 7, 870–873.
- Mansoori, Y., Tataroglu Seyidov, F., Bohlooli, S., Zamanloo, M.R., and Imanzadeh, G.H. (2007). Esterification of Carboxylic Acids and Diacids by Trialkyl Borate under Solvent and Catalyst-Free Conditions. *Chin. J. Chem.* 25, 1878–1882.
- Mardolcar, U.V., de Castro, C.A.N., and Santos, F.J.V. (1992). Dielectric constant measurements of toluene and benzene. *Fluid Phase Equilibria* 79, 255–264.
- Marquié, J., Salmoria, G., Poux, M., Laporterie, A., Dubac, J., and Roques, N. (2001). Acylation and Related Reactions under Microwaves. 5. Development to Large Laboratory Scale with a Continuous-Flow Process1. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4485–4490.
- Matsuzawa, M., Togashi, S., and Hasebe, S. (2012). Isothermal Reactor for Continuous Flow Microwave-Assisted Chemical Reaction. *J. Therm. Sci. Technol.* 7, 58–74.
- Matthaei, G.L., Young, L., and Jones, E.M.T. (1905). *Microwave Filters, Impedance-Matching Networks, and Coupling Structures* (Norwood, Mass: Artech House Publishers).
- Mavandadi, F., and Pilotti, Å. (2006). The impact of microwave-assisted organic synthesis in drug discovery. *Drug Discov. Today* 11, 165–174.
- Metaxas, A.C. (1991). Microwave heating. *Power Eng. J.* 5, 237.
- Metaxas, A.C., and Meredith, R.J. (1983). *Industrial Microwave Heating* (IET).
- Meynial-Salles, I., Dorotyn, S., and Soucaille, P. (2008). A new process for the continuous production of succinic acid from glucose at high yield, titer, and productivity. *Biotechnol. Bioeng.* 99, 129–135.
- Mingos, D.M.P., and Baghurst, D.R. (1991). Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 20, 1–47.

- Morschhäuser, R., Krull, M., Kayser, C., Boberski, C., Bierbaum, R., Püschner, P.A., Glasnov, T.N., and Kappe, C.O. (2012). Microwave-assisted continuous flow synthesis on industrial scale. 1, 281–290.
- Moseley, J.D., and Kappe, C.O. (2011). A critical assessment of the greenness and energy efficiency of microwave-assisted organic synthesis. *Green Chem.* 13, 794.
- Moseley, J.D., and Lawton, S.J. (2007). Initial results from a commercial continuous flow microwave reactor for scale-up. *Chim. Oggi* 25, 16–19.
- Moseley, J.D., and Woodman, E.K. (2008). Scaling-Out Pharmaceutical Reactions in an Automated Stop-Flow Microwave Reactor. *Org. Process Res. Dev.* 12, 967–981.
- Moseley, J.D., Lenden, P., Lockwood, M., Ruda, K., Sherlock, J.-P., Thomson, A.D., and Gilday, J.P. (2008). A Comparison of Commercial Microwave Reactors for Scale-Up within Process Chemistry. *Org. Process Res. Dev.* 12, 30–40.
- Narendra G. Patil, Evgeny V. Rebrov, Kari Eränen, Faysal Benaskar, Jan Meuldijk, Jyri-Pekka Mikkola, Volker Hessel, Lumbertus A. Hulshof, Dmitry Yu. Murzin, and Jaap C. Schouten (2012). Effect of the Load Size on the Efficiency of Microwave Heating Under Stop Flow and Continuous Flow Conditions. *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 46, 83–92.
- Nelson, S.O. (1991). Dielectric properties of agricultural products-measurements and applications. *IEEE Trans. Electr. Insul.* 26, 845–869.
- Nelson, S.O. (1999). Dielectric Properties Measurement Techniques And Applications. *Trans. ASAE* 42, 523–529.
- Nikawa, Y., and Guan, Y. (2007). Dynamic Measurement of Temperature Dependent Complex Permittivity of Material by Microwave Heating Using Cylindrical Cavity Resonator. In 2007 Asia-Pacific Microwave Conference, 1–4.
- Nishioka, M., Miyakawa, M., Daino, Y., Kataoka, H., Koda, H., Sato, K., and Suzuki, T.M. (2013). Single-Mode Microwave Reactor Used for Continuous Flow Reactions under Elevated Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 4683–4687.
- Nüchter, M., and Ondruschka, B. (2003). Tools for microwave-assisted parallel syntheses and combinatorial chemistry. *Mol. Divers.* 7, 253–264.

- Nüchter, M., Müller, U., Ondruschka, B., Tied, A., and Lautenschläger, W. (2003). Microwave-Assisted Chemical Reactions. *Chem. Eng. Technol.* 26, 1207–1216.
- Nüchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W., and Gum, A. (2004). Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. *Green Chem.* 6, 128–141.
- Nüchter, M., Ondruschka, B., Weiß, D., Beckert, R., Bonrath, W., and Gum, A. (2005). Contribution to the Qualification of Technical Microwave Systems and to the Validation of Microwave-Assisted Reactions and Processes. *Chem. Eng. Technol.* 28, 871–881.
- Nyshadham, A., Sibbald, C.L., and Stuchly, S.S. (1992). Permittivity measurements using open-ended sensors and reference liquid calibration-an uncertainty analysis. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 40, 305–314.
- Obermayer, D., Gutmann, B., and Kappe, C.O. (2009). Microwave Chemistry in Silicon Carbide Reaction Vials: Separating Thermal from Nonthermal Effects. *Angew. Chem.* 121, 8471–8474.
- Oghbaei, M., and Mirzaee, O. (2010). Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *J. Alloys Compd.* 494, 175–189.
- Ogura, Y., and Morimoto, T. (2002). Mass Spectrometric Study of Oxidation of SiC in Low-Pressure Oxygen. *J. Electrochem. Soc.* 149, J47–J52.
- Ohlsson, T. (1989). Dielectric Properties and Microwave Processing. In *Food Properties and Computer-Aided Engineering of Food Processing Systems*, R.P. Singh, and A.G. Medina, eds. (Springer Netherlands), pp. 73–92.
- Öhrngren, P., Fardost, A., Russo, F., Schanche, J.-S., Fagrell, M., and Larhed, M. (2012). Evaluation of a Nonresonant Microwave Applicator for Continuous-Flow Chemistry Applications. *Org. Process Res. Dev.* 16, 1053–1063.
- Okada, K., Imashuku, Y., and Yao, M. (1997). Microwave spectroscopy of supercritical water. *J. Chem. Phys.* 107, 9302–9311.
- Okada, K., Yao, M., Hiejima, Y., Kohno, H., and Kajihara, Y. (1999). Dielectric relaxation of water and heavy water in the whole fluid phase. *J. Chem. Phys.* 110, 3026–3036.
- Oliner, A.A. (1984). Historical Perspectives on Microwave Field Theory. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 32, 1022–1045.

- Ondruschka, B., Bonrath, W., and Stuerger, D. (2012). Development and Design of Reactors in Microwave-Assisted Chemistry. In *Microwaves in Organic Synthesis*, A. de la Hoz, and A. Loupy, eds. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), 57–103.
- Orjuela, A., Yanez, A.J., Santhanakrishnan, A., Lira, C.T., and Miller, D.J. (2012). Kinetics of mixed succinic acid/acetic acid esterification with Amberlyst 70 ion exchange resin as catalyst. *Chem. Eng. J.* 188, 98–107.
- Osepchuk, J.M. (1984). A History of Microwave Heating Applications. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 32, 1200–1224.
- Osepchuk, J.M. (1996). Health and safety issues for microwave power transmission. *Sol. Energy* 56, 53–60.
- Osepchuk, J.M. (2002). Microwave power applications. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 50, 975–985.
- Osepchuk, J.M. (2009). The history of the microwave oven: A critical review. In *2009 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, 1397–1400.
- Osepchuk, J.M., and Petersen, R.C. (2001). Safety standards for exposure to RF electromagnetic fields. *IEEE Microw. Mag.* 2, 57–69.
- Otera, J., and Nishikido, J. (2009). *Esterification: Methods, Reactions, and Applications* (John Wiley & Sons).
- Otto, G.P., and Chew, W.C. (1991). Improved calibration of a large open-ended coaxial probe for dielectric measurements. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 40, 742–746.
- Outifa, L. (1992). Contribution au genie de l'elaboration par micro-ondes de materiaux composites a matrice polymere de dimensions superieures a la longueur d'onde. Aspects electromagnetique et thermique (Paris 6).
- Papas, C.H. (2014). *Theory of Electromagnetic Wave Propagation* (Courier Corporation).
- Pátek, J., Hrubý, J., Klomfar, J., Součková, M., and Harvey, A.H. (2009). Reference Correlations for Thermophysical Properties of Liquid Water at 0.1MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 38, 21–29.

Patil, N.G., Benaskar, F., Rebrov, E.V., Meuldijk, J., Hulshof, L.A., Hessel, V., and Schouten, J.C. (2012). Continuous Multitubular Millireactor with a Cu Thin Film for Microwave-Assisted Fine-Chemical Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 14344–14354.

Patil, N.G., Benaskar, F., Meuldijk, J., Hulshof, L.A., Hessel, V., Schouten, J.C., Esveld, E.D.C., and Rebrov, E.V. (2014). Microwave assisted flow synthesis: Coupling of electromagnetic and hydrodynamic phenomena. *AIChE J.* 60, 3824–3832.

Perreux, L., and Loupy, A. (2001). A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron* 57, 9199–9223.

Perreux, L., and Loupy, A. (2006). Nonthermal Effects of Microwaves in Organic Synthesis. In *Microwaves in Organic Synthesis*, A. Loupy, ed. (Wiley-VCH Verlag GmbH), 134–218.

Perreux, L., Loupy, A., and Petit, A. (2012). Nonthermal Effects of Microwaves in Organic Synthesis. In *Microwaves in Organic Synthesis*, A. de la Hoz, and A. Loupy, eds. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), 127–207.

Petit, A., Loupy, A., Maiuardb, P., and Momenteaub, M. (1992). Microwave Irradiation in Dry Media: A New and Easy Method for Synthesis of Tetrapyrrolic Compounds. *Synth. Commun.* 22, 1137–1142.

Pipus, G., Plazl, I., and Koloini, T. (2000). Esterification of benzoic acid in microwave tubular flow reactor. *Chem. Eng. J.* 76, 239–245.

Plazl, I., Pipus, G., and Koloini, T. (1997). Microwave heating of the continuous flow catalytic reactor in a nonuniform electric field. *AIChE J.* 43, 754–760.

Polaert, I., Bastien, S., Legras, B., Estel, L., and Braidy, N. (2015). Dielectric and magnetic properties of NiFe₂O₄ at 2.45 GHz and heating capacity for potential uses under microwaves. *J. Magn. Magn. Mater.* 374, 731–739.

Polaert, I., Estel, L., Delmotte, M., Luart, D., and Len, C. (2017). A new and original microwave continuous reactor under high pressure for future chemistry. *AIChE J.* 63, 192–199.

Polaert, I., Benamara, N., Tao, J., Vuong, T.-H., Ferrato, M., and Estel, L. (2017b). Dielectric properties measurement methods for solids of high permittivities under microwave frequencies and between 20 and 250 °C. *Chem. Eng. Process. Process Intensif. Special issue 15th International conference on microwave and high frequency heating (AMPERE 2015)*, 2017.

- Polshettiwar, V., and S. Varma, R. (2008). Aqueous microwave chemistry: a clean and green synthetic tool for rapid drug discovery. *Chem. Soc. Rev.* 37, 1546–1557.
- Polshettiwar, V., and S. Varma, R. (2010). Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chem.* 12, 743–754.
- Polshettiwar, V., and Varma, R.S. (2008). Microwave-Assisted Organic Synthesis and Transformations using Benign Reaction Media. *Acc. Chem. Res.* 41, 629–639.
- Poux, M., Cognet, P., and Gourdon, C. (2010). *Génie des procédés durables: Du concept à la concrétisation industrielle* (Dunod).
- Pozar, D.M. (2011). *Microwave Engineering*, 4th Edition (Wiley).
- Qian, C., and Dou, W.B. (2005). A New Approach for Measuring Permittivity of Dielectric Materials. *J. Electromagn. Waves Appl.* 19, 795–810.
- Rajabi, F., Abdollahi, M., and Luque, R. (2016). Solvent-Free Esterification of Carboxylic Acids Using Supported Iron Oxide Nanoparticles as an Efficient and Recoverable Catalyst. *Materials* 9, 557.
- Rammal, J., Vuong, T., Tao, J., Huang, Y., Polaert, I., Estel, L., Ferrato. (2015). M. Proceedings of AMPERE Conference, Krakow.
- Raner, K.D., Strauss, C.R., Trainor, R.W., and Thorn, J.S. (1995). A New Microwave Reactor for Batchwise Organic Synthesis. *J. Org. Chem.* 60, 2456–2460.
- Rathi, A.K., Gawande, M.B., Zboril, R., and Varma, R.S. (2015). Microwave-assisted synthesis – Catalytic applications in aqueous media. *Coord. Chem. Rev.* 291, 68–94.
- Rattanadecho, P. (2006). The simulation of microwave heating of wood using a rectangular wave guide: Influence of frequency and sample size. *Chem. Eng. Sci.* 61, 4798–4811.
- Razzaq, T., and Kappe, C.O. (2008). On the Energy Efficiency of Microwave-Assisted Organic Reactions. *ChemSusChem* 1, 123–132.
- Razzaq, T., Kremsner, J.M., and 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.

- Rechsteiner, B., Texier-Boullet, F., and Hamelin, J. (1993). Synthesis in dry media coupled with microwave irradiation : Application to the preparation of enamino ketones. *Tetrahedron Lett.* 34, 5071–5074.
- Reddy, C.R., Iyengar, P., Nagendrappa, G., and Prakash, B.S.J. (2005a). Esterification of dicarboxylic acids to diesters over Mn⁺-montmorillonite clay catalysts. *Catal. Lett.* 101, 87–91.
- Reddy, C.R., Iyengar, P., Nagendrappa, G., and Jai Prakash, B.S. (2005b). Esterification of succinic anhydride to di-(p-cresyl) succinate over Mn⁺-montmorillonite clay catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* 229, 31–37.
- Risman, P.O., and Bengtsson, N.E. (1971). Dielectric Properties of Food at 3 GHz as Determined by a Cavity Perturbation Technique. *J. Microw. Power* 6, 101–106.
- Risman, P.O., and Wäppling-Raaholt, B. (2007). Retro-modelling of a dual resonant applicator and accurate dielectric properties of liquid water from –20 °C to +100 °C. *Meas. Sci. Technol.* 18, 959.
- Ritter, J., and Amdt, F. (1996). Efficient FDTD/matrix-pencil method for the full-wave scattering parameter analysis of waveguiding structures. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 44, 2450–2456.
- Roberts, B.A., and Strauss, C.R. (2005). Toward Rapid, “Green”, Predictable Microwave-Assisted Synthesis. *Acc. Chem. Res.* 38, 653–661.
- Ronald Breslow (2001). *La chimie aujourd’hui et demain. Une science centrale, utile et créative*
- Rosa, R., Ponzoni, C., and Leonelli, C. (2014). Direct Energy Supply to the Reaction Mixture during Microwave-Assisted Hydrothermal and Combustion Synthesis of Inorganic Materials. *Inorganics* 2, 191–210.
- Roussy, G., and Kongmark, N. (2003). Microwave impedance matching strategies of an applicator supplied by a bi-directional magnetron waveguide launcher. *J. Microw. Power Electromagn. Energy Publ. Int. Microw. Power Inst.* 38, 237–242.
- Roussy, G., and Pearce, J.A. (1995). *Foundations and industrial applications of microwave and radio frequency fields: physical and chemical processes* (Wiley).

- Ryynänen, S. (1995). The electromagnetic properties of food materials: A review of the basic principles. *J. Food Eng.* 26, 409–429.
- Sacco, M., Charnay, C., De Angelis, F., Radoiu, M., Lamaty, F., Martinez, J., and Colacino, E. (2015). Microwave-ultrasound simultaneous irradiation: a hybrid technology applied to ring closing metathesis. *RSC Adv* 5, 16878–16885.
- Sadler, S., Moeller, A.R., and Jones, G.B. (2012). Microwave and continuous flow technologies in drug discovery. *Expert Opin. Drug Discov.* 7, 1107–1128.
- Saggadi, H. (2014). Valorisation du glycérol sous irradiation micro-ondes : synthèse de quinoléines, de l'échelle du laboratoire à l'échelle pilote (Compiègne).
- Saggadi, H., Luart, D., Thiebault, N., Polaert, I., Estel, L., and Len, C. (2014). Toward the synthesis of 6-hydroxyquinoline starting from glycerol via improved microwave-assisted modified Skraup reaction. *Catal. Commun.* 44, 15–18.
- Saggadi, H., Polaert, I., Luart, D., Len, C., and Estel, L. (2015). Microwaves under pressure for the continuous production of quinoline from glycerol. *Catal. Today* 255, 66–74.
- Salvi, D., Boldor, D., Aita, G.M., and Sabliov, C.M. (2011). COMSOL Multiphysics model for continuous flow microwave heating of liquids. *J. Food Eng.* 104, 422–429.
- Santra, M., and Limaye, K.U. (2005). Estimation of complex permittivity of arbitrary shape and size dielectric samples using cavity measurement technique at microwave frequencies. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 53, 718–722.
- Sauks, J. (2013). A Continuous Flow Microwave Reactor for Organic Synthesis. Thesis.
- Sauks, J.M., Mallik, D., Lawryshyn, Y., Bender, T., and Organ, M. (2014). A Continuous-Flow Microwave Reactor for Conducting High-Temperature and High-Pressure Chemical Reactions. *Org. Process Res. Dev.* 18, 1310–1314.
- Savin, K.A., Robertson, M., Gernert, D., Green, S., Hembre, E.J., and Bishop, J. (2003). A study of the synthesis of triazoles using microwave irradiation. *Mol. Divers.* 7, 171–174.
- Schanche, J.-S. (2003). Microwave synthesis solutions from personal chemistry. *Mol. Divers.* 7, 291–298.
- Schmink, J.R., and Leadbeater, N.E. (2009). Probing “microwave effects” using Raman spectroscopy. *Org. Biomol. Chem.* 7, 3842–3846.

- Schmink, J.R., Kormos, C.M., Devine, W.G., and Leadbeater, N.E. (2010). Exploring the Scope for Scale-Up of Organic Chemistry Using a Large Batch Microwave Reactor. *Org. Process Res. Dev.* 14, 205–214.
- Shah, J.J., and Mohanraj, K. (2014). Comparison of Conventional and Microwave-assisted Synthesis of Benzotriazole Derivatives. *Indian J. Pharm. Sci.* 76, 46–53.
- Shen, Z., Law, C.L., and Qian, C. (2002). Hybrid finite-element-modal-expansion method for matched magic T-junction. *IEEE Trans. Magn.* 38, 385–388.
- Shore, G., and Organ, M.G. (2008). Gold-Film-Catalysed Hydrosilylation of Alkynes by Microwave-Assisted, Continuous-Flow Organic Synthesis (MACOS). *Chem. – Eur. J.* 14, 9641–9646.
- Shore, G., Tsimmerman, M., and Organ, M.G. (2009). Gold film-catalysed benzannulation by Microwave-Assisted, Continuous Flow Organic Synthesis (MACOS). *Beilstein J. Org. Chem.* 5, 35.
- Sieverding, T., and Arndt, F. (1993). Modal analysis of the magic tree. *IEEE Microw. Guid. Wave Lett.* 3, 150–152.
- Slack, G.A. (1964). Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond. *J. Appl. Phys.* 35, 3460–3466.
- Smith, D.R., and Schurig, D. (2003). Electromagnetic Wave Propagation in Media with Indefinite Permittivity and Permeability Tensors. *Phys. Rev. Lett.* 90, 077405.
- Snyder, S.W. (2015). *Commercializing Biobased Products: Opportunities, Challenges, Benefits, and Risks* (Royal Society of Chemistry).
- Somlo, P.I. (1993). A convenient self-checking method for the automated microwave measurement of μ ; and ϵ ; *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 42, 213–216.
- Song, H., and Lee, S.Y. (2006). Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme Microb. Technol.* 39, 352–361.
- Sosa-Morales, M.E., Valerio-Junco, L., López-Malo, A., and García, H.S. (2010). Dielectric properties of foods: Reported data in the 21st Century and their potential applications. *LWT - Food Sci. Technol.* 43, 1169–1179.

- Stadler, A., Yousefi, B.H., Dallinger, D., Walla, P., Van der Eycken, E., Kaval, N., and Kappe, C.O. (2003). Scalability of Microwave-Assisted Organic Synthesis. From Single-Mode to Multimode Parallel Batch Reactors. *Org. Process Res. Dev.* 7, 707–716.
- Stefanidis, G.D., Muñoz, A.N., Sturm, G.S.J., and Stankiewicz, A. (2014). A helicopter view of microwave application to chemical processes: reactions, separations, and equipment concepts. *Rev. Chem. Eng.* 30, 233–259.
- Strauss, C.R. (1990). *Chem Aust* 57, 186.
- Strauss, C.R. (2002). Microwave-Assisted Organic Chemistry in Pressurized Reactors. In *Microwaves in Organic Synthesis*, A. Loupy, ed. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), pp. 35–60.
- Strauss, C.R. (2009). On Scale Up of Organic Reactions in Closed Vessel Microwave Systems. *Org. Process Res. Dev.* 13, 915–923.
- Strauss, C., and Trainor, R. (1995). Developments in Microwave-Assisted Organic Chemistry. *Aust. J. Chem.* 48, 1665–1692.
- Strauss, C.R., and Rooney, D.W. (2010). Accounting for clean, fast and high yielding reactions under microwave conditions. *Green Chem.* 12, 1340–1344.
- Strauss, C.R., and Varma, R.S. (2006). *Microwaves in Green and Sustainable Chemistry*. In *Microwave Methods in Organic Synthesis*, M. Larhed, and K. Olofsson, eds. (Springer Berlin Heidelberg), pp. 199–231.
- Strauss, C.R., Faux, A.F., and Organisation, C.S.A.I.R. (1992). Method and apparatus for continuous chemical reactions.
- Stuchly, M.A., and Stuchly, S.S. (1980). Coaxial Line Reflection Methods for Measuring Dielectric Properties of Biological Substances at Radio and Microwave Frequencies-A Review. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 29, 176–183.
- Stuerga, D., and Gaillard, P. (1996). Microwave heating as a new way to induce localized enhancements of reaction rate. Non-isothermal and heterogeneous kinetics. *Tetrahedron* 52, 5505–5510.

- Sturm, G.S.J., Van Braam Houckgeest, A.Q., Verweij, M.D., Van Gerven, T., Stankiewicz, A.I., and Stefanidis, G.D. (2013). Exploration of rectangular waveguides as a basis for microwave enhanced continuous flow chemistries. *Chem. Eng. Sci.* 89, 196–205.
- Thostenson, E.T., and Chou, T.-W. (1999). Microwave processing: fundamentals and applications. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 30, 1055–1071.
- Tsao, G.T., Cao, N.J., Du, J., and Gong, C.S. (1999). Production of Multifunctional Organic Acids from Renewable Resources. In *Recent Progress in Bioconversion of Lignocellulosics*, P.D.G.T. Tsao, A.P. Brainard, H.R. Bungay, N.J. Cao, P. Cen, Z. Chen, J. Du, B. Foody, C.S. Gong, P. Hall, et al., eds. (Springer Berlin Heidelberg), pp. 243–280.
- Ullah, F., Zang, Q., Javed, S., Porubsky, P., Neuenswander, B., Lushington, G.H., Hanson, P.R., and Organ, M.G. (2012). Synthesis of an Isoindoline-Annulated, Tricyclic Sultam Library via Microwave-Assisted, Continuous-Flow Organic Synthesis (MACOS). *Synthesis* 44.
- Varma, R.S. (1999). Solvent-free organic syntheses. using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chem.* 1, 43–55.
- Venkatesh, M.S., and Raghavan, G.S.V. (2004). An Overview of Microwave Processing and Dielectric Properties of Agri-food Materials. *Biosyst. Eng.* 88, 1–18.
- Vorst, A.V., and Vanhoenacker-Janvier, D. (1996). Bases de l'ingénierie micro-onde (De Boeck Supérieur).
- Vriendt, A.B. de (1998). La transmission de la chaleur (Chicoutimi Québec: Gaëtan Morin).
- Vu, N.T.T., Teyssedre, G., Le Roy, S., and Laurent, C. (2016). Effet Maxwell-Wagner dans des multicouches: mesure et modèle de la charge d'interface. In *Symposium de Genie Electrique*, (Grenoble, France), p.
- Wathey, B., Tierney, J., Lidström, P., and Westman, J. (2002). The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery. *Drug Discov. Today* 7, 373–380.
- Weir, W.B. (1974). Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies. *Proc. IEEE* 62, 33–36.
- Wilson, N.S., Sarko, C.R., and Roth, G.P. (2004). Development and Applications of a Practical Continuous Flow Microwave Cell. *Org. Process Res. Dev.* 8, 535–538.

Wright, J. (2012). Diethyl Succinate: Use in fruit, fermented, savory and brown flavors, as well as in dairy and citrus flavors. *Perfum. Flavorist* 37, 22–23.

Wu, H., and Dou, W.-B. (2006). A Rigorous Analysis and Experimental Researches of Waveguide Magic Tee at W Band. *Prog. Electromagn. Res.* 60, 131–142.

Yao, M and Hiejima. Y. (2002). Dielectric relaxation of supercritical water and methanol. pp. 207–220.

Zeikus, J.G., Jain, M.K., and Elankovan, P. (1999). Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51, 545–552.

Zhang, Z., and Satpathy, S. (1990). Electromagnetic wave propagation in periodic structures: Bloch wave solution of Maxwell's equations. *Phys. Rev. Lett.* 65, 2650–2653.

Zhou, J.-F., Gong, G.-X., Zhi, S.-J., and Duan, X.-L. (2009). Microwave-Assisted Catalyst-Free and Solvent-Free Method for the Synthesis of Quinoxalines. *Synth. Commun.* 39, 3743–3754.

Zhou, P., Yang, X., Huang, K., and Jia, G. (2015). Microwave-Assisted Continuous-Flow Reactor Based on a Ridged Waveguide. *Chem. Eng. Technol.* 38, 1334–1339.

Annexes

Annexe I : Données thermodynamiques des matériaux utilisés dans cette thèse (base de donnée COMSOL).

Carbure de silicium

$$k(T) = 191,9216 - 0,3261784 T + 2,739462 \cdot 10^{-4} T^2 - 7,70926 \cdot 10^{-8} T^3$$

Avec T : 273 K - 1273 K

$$Cp(T) = -8,350925 + 3,082874 T - 2,927935 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,026811 \cdot 10^{-6} T^3$$

Avec T : 293 K - 673 K

$$\rho(T) = 2977,514 + 0,05100882 T - 2,291028 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,976431 \cdot 10^{-7} T^3 \\ - 1,917209 \cdot 10^{-10} T^4 + 4,77098 \cdot 10^{-14} T^5$$

Avec T : 243 K - 1273 K

$$\sigma(T) = 1/\exp(-1,433037 \cdot 10^{-8} T^3 + 5,315569 \cdot 10^{-5} T^2 - 6,632958 \cdot 10^{-2} T + 22,14811)$$

Avec T : 293 K - 1023 K

Toluène

$$k(T) = 0,220486602 - 2,99892954 \cdot 10^{-4} T \quad \text{Avec T : 230 K - 360 K}$$

$$Cp(T) = 1954,89344 - 6,78419439 T + 0,0268169568 T^2 - 2,30150582 \cdot 10^{-5} T^3$$

Avec T : 162 K - 350 K

$$Cp(T) = 581,176489 + 4,95779053 T - 0,0065998837 T^2 + 8,63787712 \cdot 10^{-6} T^3$$

Avec T : 350 K - 373 K

$$\rho(T) = 1102,75323 - 0,679749494 T - 4,23104421 \cdot 10^{-4} T^2 \quad \text{Avec T : 273 K - 373 K}$$

$$\sigma(T) = 4 \cdot 10^{-10} S \cdot m^{-1}$$

Eau (pour T : 273 K - 373 K)

$$k(T) = -0,869083936 + 0,00894880345 T - 1,58366345 \cdot 10^{-5} T^2 + \\ 7,97543259 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$Cp(T) = 12010,1471 - 80,4072879 T + 0,309866854 T^2 - 5,38186884 \cdot 10^{-4} T^3 + \\ 3,62536437 \cdot 10^{-7} T^4$$

$$\rho(T) = 838,466135 + 1,40050603 T - 0,0030112376 T^2 + 3,71822313 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$\sigma(T) = 5,5 \cdot 10^{-6} S \cdot m^{-1}$$

Ethanol (pour T : 273 K - 343 K)

$$k(T) = 0,219046607 - 1,22142857 \cdot 10^{-4} T - 1,78571429 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$Cp(T) = 4012,27499 - 18,7100117 T + 0,0451077857 T^2$$

$$\rho(T) = 475,014392 + 4,71097505 T - 0,0175792926 T^2 + 1,83547248 \cdot 10^{-5} T^3$$

$$\sigma(T) = 1,35 \cdot 10^{-9} S.m^{-1}$$

Téflon

$$k(T) = 0,1855745 + 7,922488 \cdot 10^{-4} T - 2,32512 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,690809 \cdot 10^{-9} T^3 \\ + 1,622105 \cdot 10^{-12} T^4$$

Avec T : 273 K - 343 K

$$Cp(T) = -164,2569 + 6,3182 T - 0,01083178 T^2 + 7,786018 \cdot 10^{-6} T^3$$

Avec T : 140 K - 403 K

$$\rho(T) = -333500,4 + 4439,005 T - 21,96505 T^2 + 0,0482082 T^3 - 3,960752 \cdot 10^{-5} T^4$$

Avec T : 288 K - 323 K

$$\rho(T) = 561,6976 + 16,83484 T - 0,06389383 T^2 + 1,038238 \cdot 10^{-4} T^3 - 6,453158 \cdot 10^{-8} T^4$$

Avec T : 323 K - 573 K

$$\sigma(T) = 10^{-16} S.m^{-1}$$

II.2 Schéma du système d'étanchéité du réacteur

Schéma de l'étrier (pièce en aluminium en U)

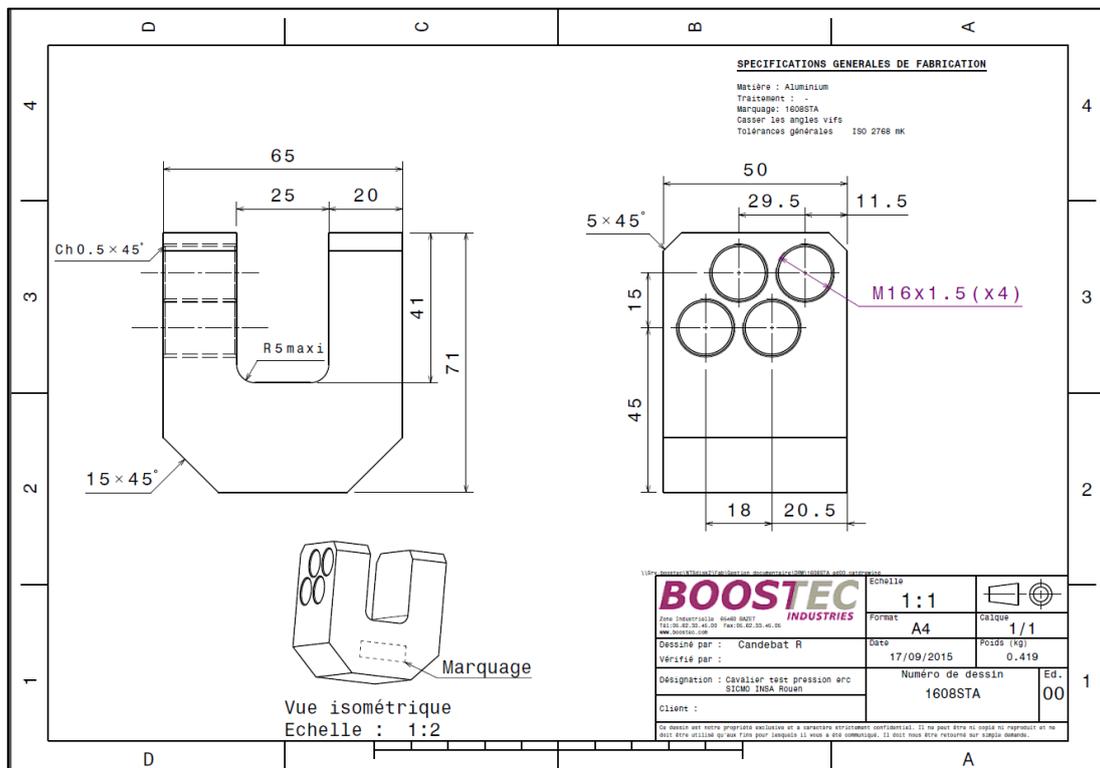
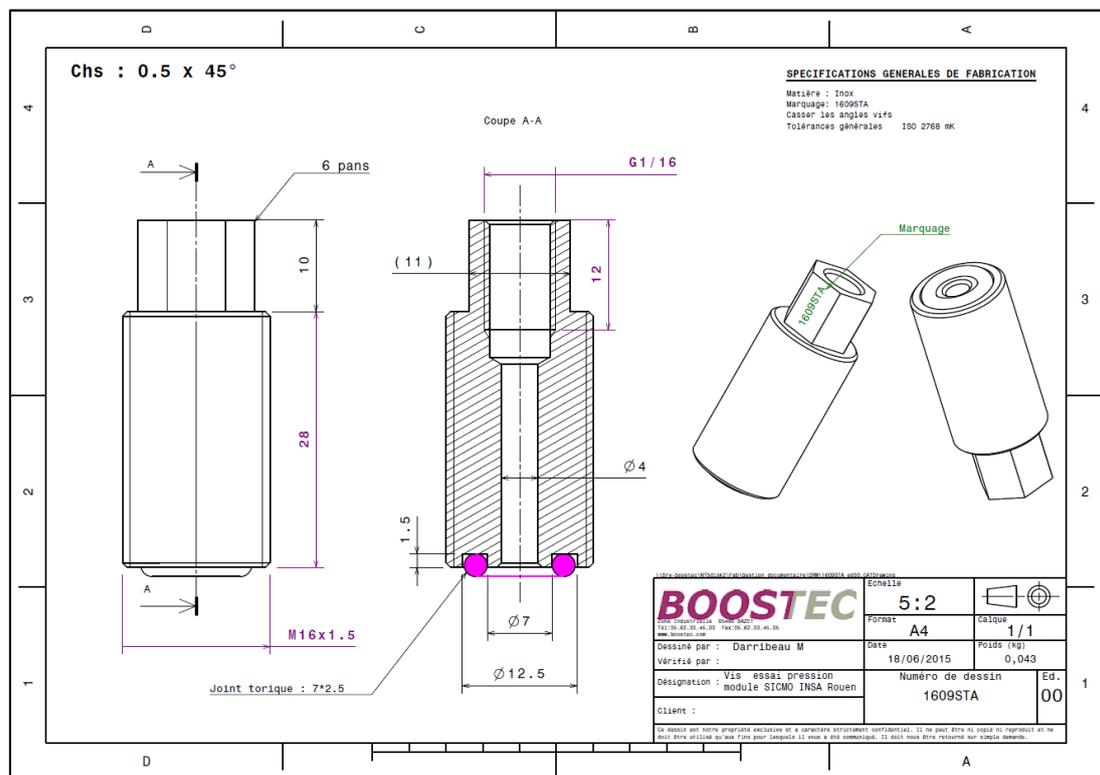


Schéma des vis en inox



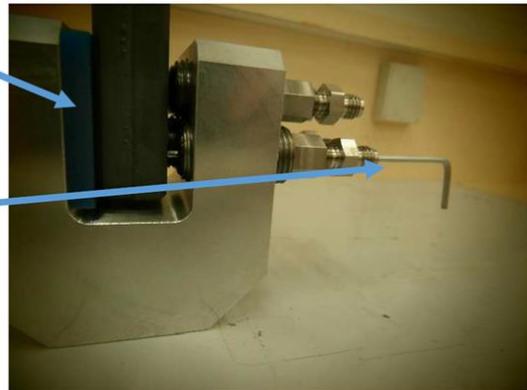
II.3 Montage du système d'étanchéité du réacteur prototype

Placer des joints en viton
(ou en nitrile) dans les gorges

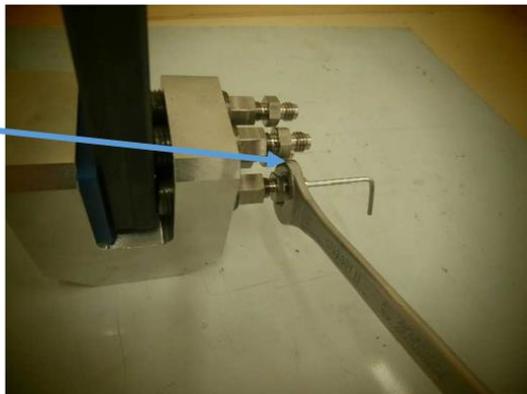


Mettre une pièce en téflon
entre le réacteur et l'étrier

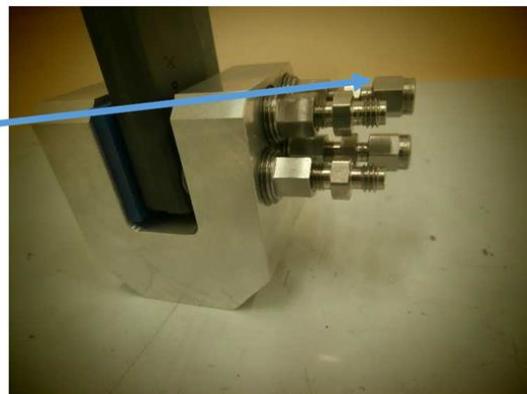
Ajuster la vis au niveau du
trou en utilisant un guide
(opérer ainsi pour les 4 vis)



Visser pour écraser le joint
d'étanchéité



Mettre les raccords



Annexe III : Permittivité du réacteur prototype en SiC

La permittivité relative complexe du réacteur prototype a été mesurée par la méthode de la sonde coaxiale, selon la méthode illustrée dans la section II.2.1 à une température de 17.8 °C et une gamme de fréquence de 500 MHz à 20 GHz.

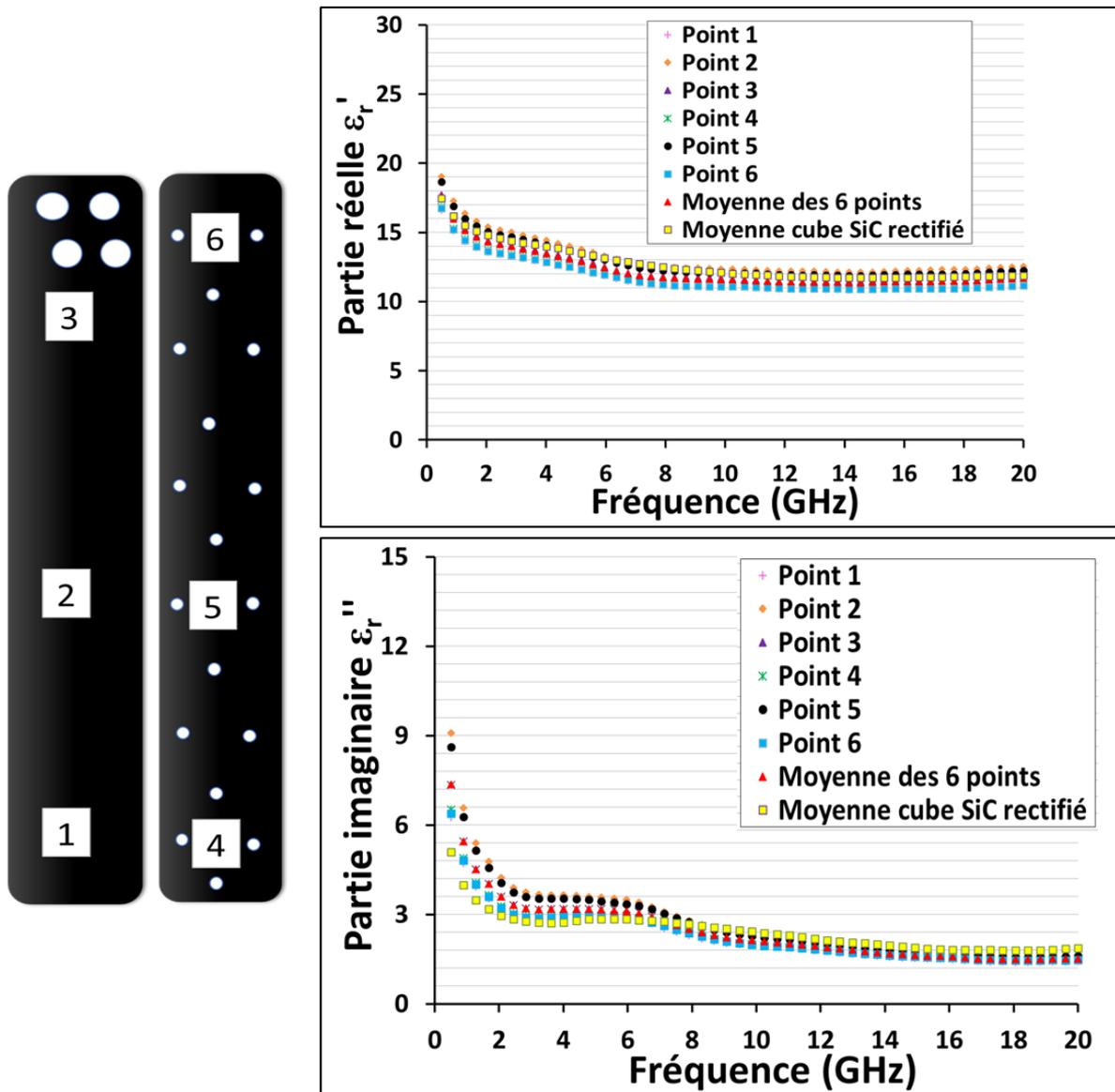
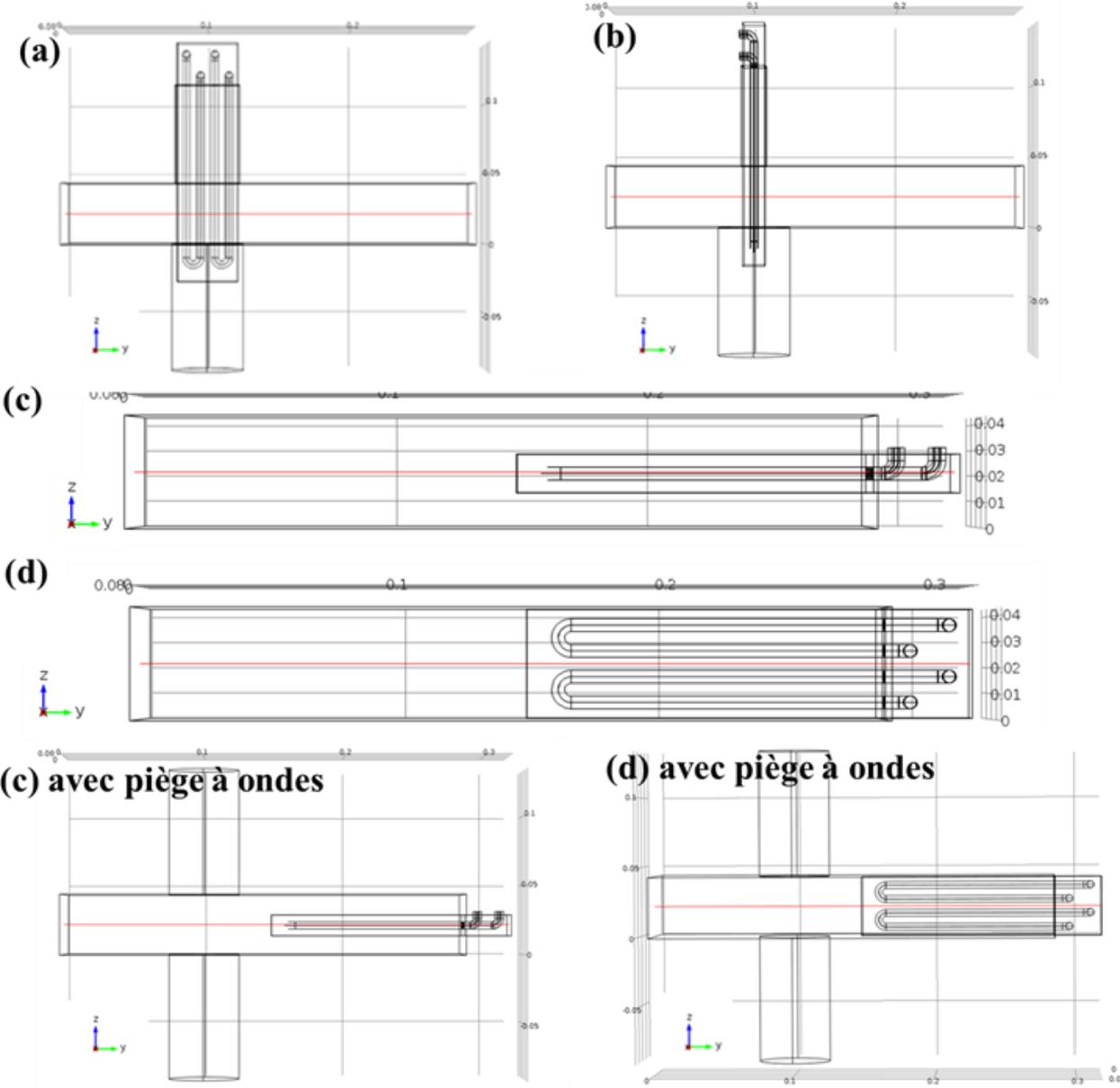
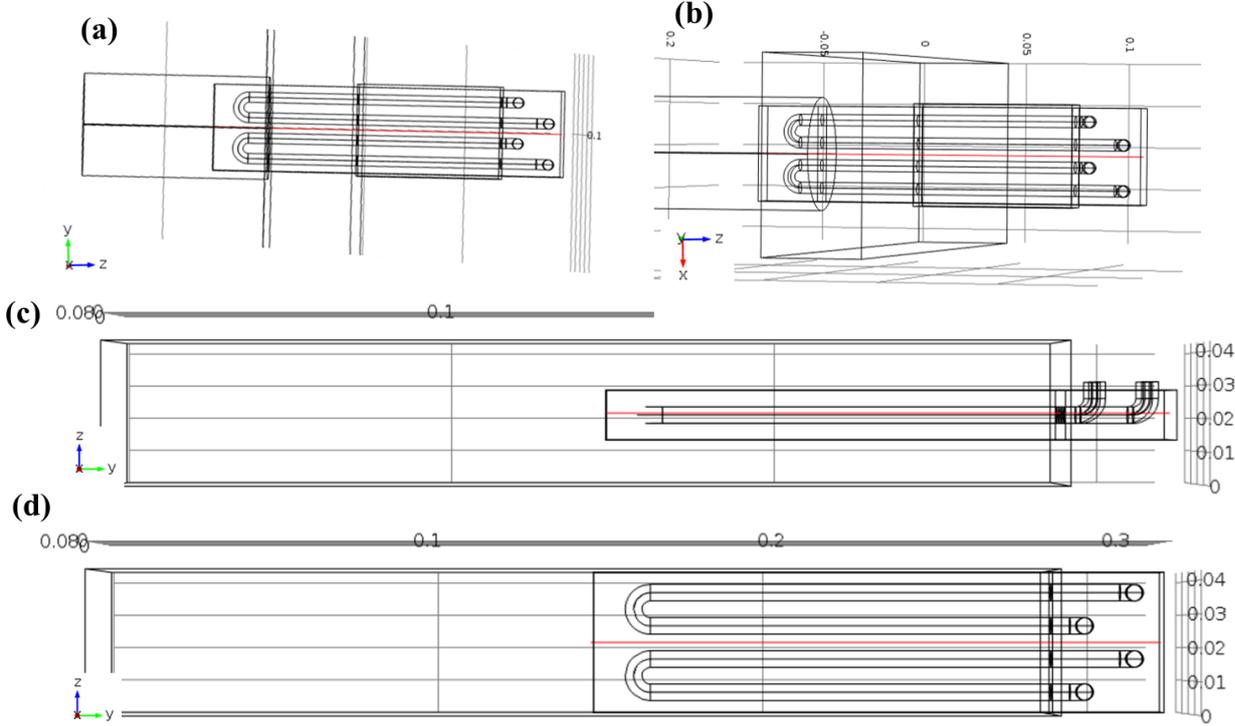


Figure. Permittivité diélectrique relative (partie réelle et partie imaginaire) du réacteur SiC en fréquence à 17,8 °C, mesurée en six points comme illustrer dans le schéma à gauche, et comparée à celle du cube rectifié de SiC de 48 mm de côté, mesurée dans le chapitre II.

Annexe IV : Coupe linéaire longitudinale dans le guide d'ondes selon le plan (yz)



Annexe V : Coupe linéaire longitudinale dans le réacteur



Annexe VI : Procédure de quantification du diester (diéthyl succinate)

Lors du prélèvement des échantillons, et afin de stopper la réaction d'estérification et éviter que la réaction se poursuive en dehors du réacteur, on ajoute immédiatement du triéthylamine (NEt₃). C'est une base faible qui permettra de neutraliser le catalyseur acide sans pour autant saponifier l'ester. Ainsi, on dilue 1 ml de chaque prélèvement dans 10 ml d'acétonitrile (ACN) contenant 200 µl de triéthylamine (NEt₃).

Les échantillons sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse GC équipée d'un détecteur à ionisation de flamme FID pour la quantification des espèces détectés (GC-FID SCION 456-GC BRUKER). La colonne capillaire est une VF-1701 ms (Agilent) de 60 m x 0,25 mm avec 0,25 µm d'épaisseur de film. Des tests préliminaires ont permis de mettre au point une méthode d'analyse du diester permettant de séparer et détecter efficacement les différents composés contenus dans l'échantillon à analyser : réactifs, catalyseur, étalon interne, solvant et la base.

- Volume d'injection 0,5 µL.
- Température initiale à 45 °C pendant 1 min, puis 15 °C.min⁻¹ à 240 °C pendant 10 min.
- Débit constant à 1,0 ml.min⁻¹.

<i>Le composé</i>	<i>Temps de rétention (min)</i>
<i>Ethanol</i>	5,55
<i>Acétonitrile</i>	6,31
<i>Dodécane</i>	11,74
<i>DES</i>	12,75

Tableau. Temps de rétention des composés utilisés dans l'estérification.

L'acide succinique n'est pas détecté par la GC-FID. Une gamme d'étalons a été préparée avec des concentrations bien connues en diethyl-succinate DES (diester) et en dodécane D12 (étalon interne) : de 0,1 g.L⁻¹ à 5 g.L⁻¹ dans de l'acétonitrile (solvant). Ces solutions ont été analysées selon la méthode décrite ci-dessus, ce qui nous a permis d'établir la courbe d'étalonnage donnant la corrélation entre le rapport des concentrations [DES]/[D12] en fonction du rapport des aires des pics de DES et du D12.

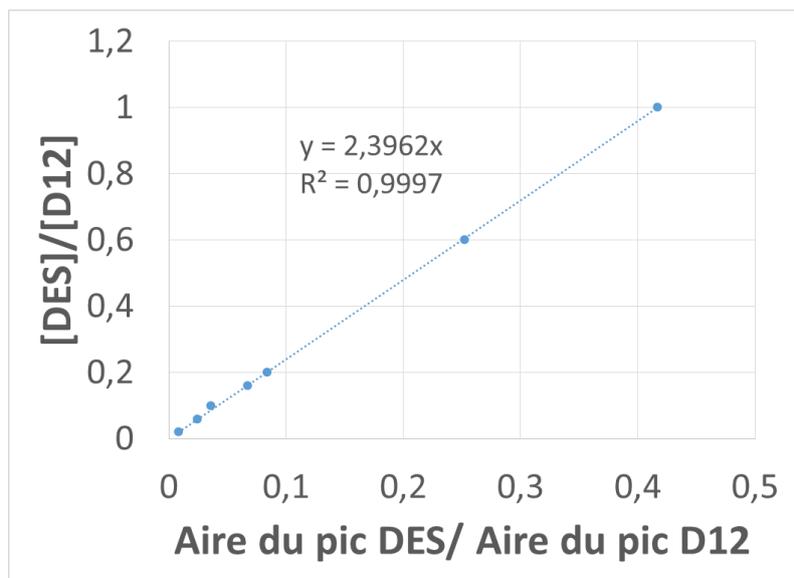


Figure. Courbe d'étalonnage du DES/D12.

