Génie chimique et procédés microondes : des illusions aux certitudes

Michel Delmotte* *chargé de recherche*

Dans les deux mois à venir nous fêterons le cinquantenaire de la fin de la dernière guerre mondiale et nous fêterons aussi le cinquantenaire de l'utilisation, en électrothermie, des microondes : cinquante ans d'un développement record de nos fours de cuisine et bientôt cinquante années d'illusions et de désillusions pour les industriels qui y ont vu un outil souvent exceptionnel mais tellement capricieux (Berteaud et Delmotte, **1993**).

Le développement brusque depuis 1986 de la chimie de laboratoire assistée par microondes (Geyde *et al*, **1986**) n'échappe pas à cette ambivalence : rendements et sélectivités inhabituels, effets douteux (l'effet More en est l'exemple le plus caractéristique (Bose *et al*, **1990**) et transposabilité industrielle impossible. Ces faits sont cependant contemporains de créations par le CNRS d'outils microondes nouveaux pour l'électrothermie, que sont les applicateurs adaptés aux matériaux et à leurs transformations (Berteaud *et al*, **1983**), (Germain *et al*, **1986**). Ils sont également contemporains de l'action dirigée par le Programme Interdisciplinaire Ecotech (CNRS) qui a montré l'indissociabilité des questions électriques et des questions thermiques (Outifa, **1992**) ; cette action de recherche a été conclue en décembre 1993. Une mise au point devient donc urgente ; celle-ci a la témérité de résumer les objectifs de l'électrothermie microonde et de réhabiliter la variable température en montrant son rôle central pour les utilisations de cette électrothermie en génie chimique.

L'électrothermie microonde vise trois objectifs :

- L'électrothermie microonde est le chauffage par hystérésis diélectrique des matériaux et des produits mauvais conducteurs de la chaleur et non conducteurs de l'électricité. Le chauffage des matériaux conducteurs de l'électricité est, par contre, le domaine privilégié de l'effet Joule et du chauffage par induction. Pour les mauvais conducteurs de la chaleur, et donc difficiles à chauffer en profondeur, l'apport de chaleur sous forme d'énergie électromagnétique est le plus pertinent.
- Deuxièmement, cette électrothermie concerne la transformation thermique des produits thermosensibles, c'est-à-dire des produits qui subissent une dégradation sous l'effet d'une température trop élevée et malheureusement quelquefois indispensable pour assurer le transfert de chaleur convenable par conduction thermique à partir d'une paroi chaude.

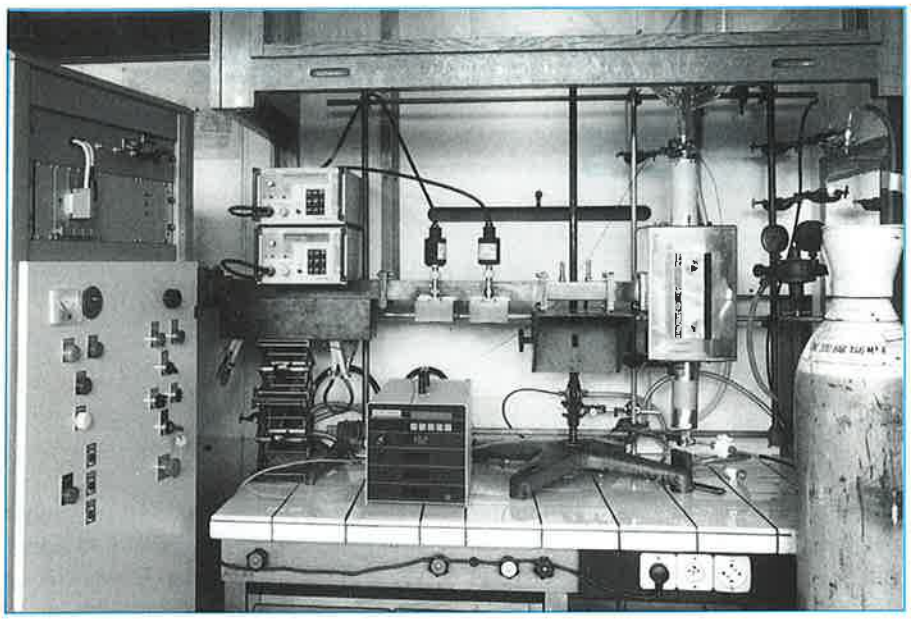
De façon plus lapidaire, le second objectif de l'électrothermie microonde est ici de chauffer ces produits sans les surchauffer.

- Troisièmement, l'absence de la phase de transfert de chaleur par conduction thermique vers le produit à chauffer conduit toujours à une réduction des durées des opérations de transformation. Cette réduction est particulièrement mise à profit pour les produits labiles, c'est-à-dire les produits dont l'évolution spontanée est préjudiciable à la sauvegarde de leurs qualités. L'objectif est ainsi de chauffer sans dégrader ou, de façon plus générale, de chauffer sans contrainte de temps.

Ce troisième objectif est sans conteste le plus porteur en génie chimique. On verra qu'il est simultanément le plus limitant et aussi celui qui a fait le plus «illusion». En effet, l'assertion «chauffer sans contrainte de temps» a quelquefois suggéré que l'apport d'énergie électromagnétique pouvait être instantané voire qu'il aurait pu s'agir d'un apport d'énergie sans chauffage. Une simple discussion thermodynamique montre a contrario qu'en tenant compte des caractéristiques diélectriques des produits ou des matériaux, la dégradation de l'énergie électrique par hystérésis diélectrique, ou exceptionnellement par effet Joule, conduira à une élévation de la température. Cette élévation de température résultera toujours de l'énergie électrique dissipée et de la capacité calorifique du système, mais aussi des transformations physico-chimiques endo- ou exothermiques réalisées et des transferts thermiques dus aux gradients de température.

La limitation inhérente à ce troisième objectif concerne l'incrément de température, c'est-à-dire la variation de la température en fonction du temps, et n'est que la vérification de la conservation de l'énergie. En effet, pour la situation où les transferts thermiques externes peuvent être négligés, la relation qui existe entre l'incrément de température et la densité volumique de puissance dissipée est bien établie ; le rapport entre

* Microstructure et mécanique des matériaux, LM3, CNRS URA 1219, ENSAM, 151, bd de l'Hôpital, 75013 Paris.
Tél. : (1) 44.24.64.25. Fax : (1) 44.24.62.90.



En chimie assistée par microondes, le «réacteur-applicateur» tient autant de la colonne à reflux du chimiste que du coupleur bidirectionnel du radariste. L'équipement de base permet ici de générer des sources de chaleur de 0 à 5 W/cm³ dans un volume d'un litre de tout mélange réactif et d'assurer ainsi une élévation de température jusqu'à 2,5 °C/s, soit 150 °C/min (Photo CNRS, groupe des laboratoires de Thiais).

ces deux grandeurs est égal au produit de la masse volumique par la chaleur massique. Ce produit est voisin de 4 pour l'eau et de 2 pour la plupart des corps, lorsque la densité volumique de puissance dissipée est exprimée en W/cm³ et l'incrément de température en °C/s. La transposabilité, ou quelquefois l'impossibilité de la transposition des résultats de laboratoire, est déduite de ce simple concept. Pour une expérience de laboratoire conduite sous microondes et toute chose étant égale par ailleurs, la densité volumique de puissance dissipée est proportionnelle à la puissance microonde appliquée. Imaginons ainsi une expérience de laboratoire conduite sur 10 g de produit avec une puissance microonde de 100 W seulement, soit une densité volumique de puissance absorbée de 10 W/cm³ dans le cas optimal, habituellement accessible en laboratoire. L' opération préindustrielle correspondante portera sur 1 kg au moins et devrait être conduite sous 10 kW microonde, ce qui est totalement irréaliste en enceinte multimode et ce qui représente un cas limite pour les applicateurs résonnants. Les conditions cinétiques de l'essai de laboratoire ne pourront donc être reproduites parce que les conditions opératoires énergétiques ne peuvent être reproduites.

Le plus illusoire et le plus limitant donc, ce troisième objectif de l'électrothermie microonde est aussi le plus porteur pour le génie chimique : il s'agit de la sélectivité par la cinétique thermique. Même si les résultats de la chimie de laboratoire ne sont pas transposables, ils sont au moins interprétables. Une investigation fondamentale et nouvelle nous est proposée par une équipe de l'université de Bourgogne (Stuerga *et al*, **1993**). Il s'agit d'abord d'une investigation théorique qui concerne les réactions compétitives de constantes de vitesse et d'énergies d'activation différentes ; elle montre que le rapport des rendements de ces réactions dépend très sensiblement de l'élévation de la température du milieu réactionnel, en fonction du temps. Ainsi, pour des rampes de montées en température différentes, une sélectivité apparaît. L'exemple le plus probant et aussi le plus simple est celui de la sulfonation du naphtalène sous apport thermique microonde. La sélectivité entre les productions des deux isomères dépend de la densité volumique de puissance absorbée. Une nouvelle voie est maintenant ouverte pour l'interprétation des sélectivités relevées en laboratoire.

L'ensemble de ces résultats établit le rôle central tenu par l'évolution temporelle de la température. Cet acquis permet désormais de resituer les possibilités de la technologie dans le domaine de la chimie fine principalement, de choisir les moyens techniques nécessaires, en termes d'applicateurs par exemple, et enfin de définir les paramètres des étapes de la recherche et du développement indispensables à une utilisation raisonnée de cette électrothermie

Références

Berteaud A.J. *et al.*, Brevet français n°2 523 797, **1983**.

Berteaud A.J., Delmotte M., *La Recherche*, **1993**, 24, p. 286.

Bose A.K. *et al.*, *Heterocycles*, **1990**, 30, p. 741.

Gedye R. *et al.*, *Tetrahedron Lett 27*, **1986**, p. 279.

Germain A. *et al.*, 1986, Brevet français n° 2 606 577, **1986**.

Outifa L., Thèse, université P. et M. Curie, Paris, **1992**.

Stuerga D. *et al.*, *Tetrahedron*, *49*, **1993**, p. 6229.

Photochimie 94

Ce supplément au numéro 7 de *L'Actualité Chimique* (décembre 1994) a été réalisé par le Club EDF Photochimie et le groupe Photochimie de la Société Française de Chimie.
211 p., 180 F, disponible à la SFC.
Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75007 Paris. Tél. : (1) 43.25.20.78. Fax : (1) 43.25.87.63.