

## **SUR QUELQUES ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES DE LA DESHYDRATATION DE LA ZEOLITE 13X SOUS CHAMP MICROONDE**

M. BEN CHANAA, M. LALLEMANT, M.H. SIMONOT-GRANGE et G. BERTRAND

*Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, C.N.R.S. UA 23, Faculté des Sciences  
Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cédex (France)*

(Reçu le 23 octobre 1986)

### **ABSTRACT**

The desorption of 13X zeolite is studied under controlled pressure and temperature conditions ( $T = 42^\circ\text{C}$ ) in a set-up combining microthermogravimetry with a microwave guide; the experimental study leads to the kinetic and thermodynamic characteristics of the zeolite in the microwave field. The lack of any modifications to the kinetic regime due to the field, and some experimental results (evolution of the diffusion coefficient with the microwave power), tend to indicate that the irradiation effect may be reduced to a calorific effect.

### **RESUME**

La désorption de la zéolithe 13X est étudiée sous pression et température contrôlées ( $T = 42^\circ\text{C}$ ) dans un montage associant la microthermogravimétrie à un guide microonde; l'étude expérimentale dégage les caractéristiques cinétiques et thermodynamiques de la déshydratation de la zéolithe sous champ. L'absence de modification du régime cinétique par application du champ et certains résultats expérimentaux (évolution du coefficient de diffusion avec la puissance du champ), tendent à montrer que l'action du champ pourrait se réduire dans le cas étudié à un effet d'énergie calorifique.

### **INTRODUCTION**

Actuellement, les microondes constituent un moyen d'investigation nouveau et particulièrement fructueux pour l'étude des transformations endothermiques, comme le séchage, la lyophilisation, la décongélation ou la déshydratation. L'application d'un champ microonde est en effet un moyen d'apporter et de dissiper l'énergie là où il semble qu'elle soit nécessaire (volume, interface, etc.).

Bien qu'un nombre considérable de travaux de recherches, pour optimiser ces processus industriels (par exemple séchage des papiers, des pâtes [1], des matériaux poreux [2], des bois [3], des encres [4], ou décongélation des

aliments [5], clinkérisation des ciments [6] et étude des polymérisations des résines [7]), soient publiées sur le sujet, il reste en général difficile de préciser si l'action des microondes se réduit à un simple apport de chaleur ou si le champ interagit de manière spécifique avec le matériau.

Le travail présenté dans cet article est relatif à la désorption de la zéolithe 13X sous champ microonde; d'une part ses caractéristiques thermodynamiques sont bien étudiées, d'autre part c'est une substance d'utilisation courante dans les machines frigorifiques, bien que dans ce type d'installation la régénération du tamis par des moyens conventionnels, chauffage et pompage, se heurte à l'heure actuelle encore à des problèmes majeurs. La réalisation d'une cavité microonde résonnante, adaptée aux machines frigorifiques comme procédé de régénération de l'adsorbant, peut résoudre cette difficulté; mais la compréhension des phénomènes développés dans de telles cavités ne peut être assurée sans la connaissance des modes d'interaction du champ avec le matériau. L'objet de ce travail est donc de rechercher de quelles manières le champ électrique modifie les données thermodynamiques et cinétiques de la désorption de la zéolithe 13X, et de compléter les informations bibliographiques existantes sur le sujet, en particulier [8-10].

### *La zéolithe 13X et ses propriétés d'adsorption et de désorption*

Les tamis moléculaires 13X, silicoaluminates, cristallisent dans le système cubique. Les motifs de base de la structure sont des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  reliés entre eux par des ions oxydes pour former des cages sodalite de diamètre 0,66 nm; chaque unité sodalite est reliée à quatre autres cages, d'où il résulte la formation de grandes cavités aux formes complexes, d'un diamètre de 1,3 nm, reliées entre elles par des anneaux d'un diamètre de 0,4 nm. Le volume libre ainsi offert est de  $0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , le volume des grandes cavités est de  $0,296 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . La poudre de zéolithe est constituée de cristaux de dimension moyenne  $40 \mu\text{m}$ . Pour les applications industrielles, les zéolithes se présentent sous la forme de billes ou de bâtonnets, où la poudre est agglomérée avec un liant inerte. Dans ce travail a été utilisée de la zéolithe 13X sous forme de bâtonnets, contenant 21% de liant argileux provenant de la Société Linde.

Les propriétés absorbantes d'une zéolithe sont décrites habituellement par la quantité adsorbée  $m$  par gramme de zéolithe anhydre. L'adsorption et la désorption de la vapeur d'eau sur la zéolithe 13X sont des phénomènes totalement réversibles, s'effectuant sans hystérèse à une température donnée; les isothermes d'adsorption et de désorption coïncident parfaitement et peuvent être calculées à partir d'une équation unique [11,12]. L'étape d'adsorption a fait l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan expérimental [11-14] que théorique [15,16]. Par contre, l'étude de l'étape de désorption n'a pas été autant abordée [17,18].

Lorsqu'un tamis moléculaire absorbe ou désorbe de la vapeur d'eau, l'état d'équilibre n'est pas atteint instantanément en raison de la diffusion de la vapeur dans le matériau. Trois modes de diffusion sont en général à considérer [19]: le premier concerne la diffusion des molécules d'adsorbat à travers les interstices et dans les cristaux eux-mêmes, c'est-à-dire une diffusion inter et intracristalline. Les deuxième et troisième modes concernent la diffusion à travers la structure secondaire seulement, c'est-à-dire une diffusion intracristalline, et diffèrent par la rapidité de la diffusion dans les cristaux. Les trois modes sont caractérisés par un coefficient de diffusion global.

Les phénomènes cinétiques d'adsorption et de désorption peuvent être différents, soit par effet de masse, soit en raison du phénomène de condensation. Cependant les lois qui règlent leurs processus sont identiques. Les cinétiques de désorption caractéristiques d'un régime de diffusion sont habituellement décrites par des courbes expérimentales représentant la quantité de matière  $m(t)$  désorbée en fonction du temps. A partir du modèle de diffusion dans une sphère de rayon  $r_0$ , la résolution de la seconde équation de Fick conduit à deux solutions qui développées en fonction du temps peuvent s'écrire:

— Pour les temps  $t$  courts:

$$\alpha = \frac{m_t}{m_e} = \frac{6}{r_0} (D_0 t)^{1/2} = k\sqrt{t}$$

relation dans laquelle  $m_t$ ,  $m_e$  représentent respectivement les masses d'eau adsorbées au temps  $t$  et à l'équilibre par gramme de zéolithe anhydre.

— Pour les temps longs:

$$\ln(1 - \alpha) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{D_e \pi^2 t}{r_0^2} = b + k't$$

Ces équations théoriques vérifient bien les courbes expérimentales de la désorption des tamis sans champ; les pentes des droites correspondant aux équations précédentes conduisent au calcul des coefficients  $D_0$  et  $D_e$  caractérisant la diffusion des molécules d'eau dans des conditions éloignées et proches de l'équilibre thermodynamique dans les conditions ( $T$ ,  $P$ ).

### *Dispositif et protocole expérimental*

#### *Montage expérimental (Fig. 1a)*

Il comprend un générateur (1) fonctionnant à 2450 MHz protégé par un circulateur (2) et une charge à eau (3); le générateur alimente un guide d'ondes (4) RG 112/U à l'intérieur duquel se propage une onde progressive de mode TE 01; la puissance transmise est absorbée par une deuxième charge à eau (5); le couplage thermogravimétrie-microonde permet d'enregistrer en continu sous pression et température contrôlées les variations de

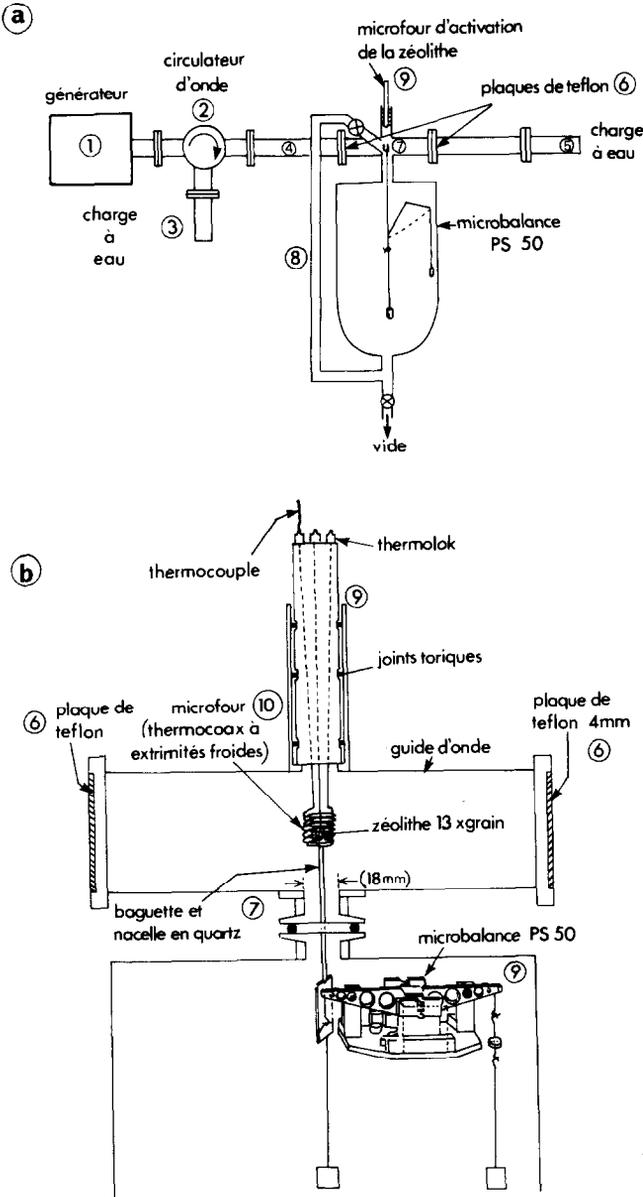


Fig. 1. Dispositif expérimental: (a) circuit microonde; (b) couplage microonde-thermo-gravimétrie.

masse de l'échantillon, grâce à une balance de zéro Sétaram PS-50. Le réacteur (Fig. 1b) est constitué par une partie du guide d'onde fermé à ses extrémités par deux plaques de téflon de 4 mm d'épaisseur (6); sa tempéra-

ture est fixée à  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Le guide est percé au centre des plus grandes faces pour laisser passer le porte-échantillon; celui-ci, constitué d'une baguette en quartz de 2 mm de diamètre, est porté par l'une des branches du fléau. Il permet de positionner la nacelle (7) au centre géométrique du guide d'onde. La nacelle est réalisée dans un tube en quartz de diamètre 8 mm et de hauteur 10 mm. Un tube métallique (8) relie le réacteur au bloc de la balance afin d'éviter les surpressions au niveau de la nacelle.

Le réacteur est surmonté d'un microfour (9) destiné à l'activation de la zéolithe: il est constitué par un bobinage cylindrique (10) réalisé à partir d'un élément chauffant à extrémités froides. L'étanchéité au vide et à la pression de vapeur d'eau est assurée par l'utilisation de passages étanches, montés sur un bloc de laiton. Ce dernier coulisse par des joints toriques dans un tube cylindrique, ce qui permet de positionner les spires chauffantes autour de la nacelle ou hors du guide d'onde.

### *Protocole expérimental*

Pour cette étude une masse de zéolithe hydratée de 73,5 mg est utilisée. La zéolithe est activée in situ préalablement à toute étude d'adsorption ou de désorption, par chauffage à  $300^{\circ}\text{C}$  sous vide de pompe à zéolithe pendant 24 h afin d'enlever l'air et la totalité de l'eau contenue dans la zéolithe ainsi que toutes les impuretés fixées sur les sites d'adsorption.

Une expérience est conduite de la manière suivante: après activation la zéolithe est portée à la température de  $42^{\circ}\text{C}$ ; on la réhydrate alors en imposant par le point froid une pression de vapeur d'eau de 5, 6 kPa, valeur proche de la valeur de saturation de la zéolithe à la température de  $42^{\circ}\text{C}$ . A partir de cet état d'hydratation, la déshydratation est effectuée pour une pression donnée dans une gamme allant de 0,1 à 4,5 kPa en fonction de la puissance microonde incidente  $\pi_i$ ; après chaque déshydratation, l'échantillon est réhydraté de nouveau, toujours dans les mêmes conditions ( $42^{\circ}\text{C}$ , 5,6 kPa, 0 W).

### *Résultats expérimentaux: courbes de désorption*

L'action du champ électrique microonde sur la déshydratation de la zéolithe 13X est traduite par les courbes thermogravimétriques (Fig. 2), représentant l'évolution de la masse d'eau perdue en fonction du temps à pression de vapeur d'eau constante et pour différentes puissances microonde. Différentes constatations peuvent être faites:

(1) A champ nul et quelle que soit la pression, les courbes ont une allure quasi-parabolique. En présence de champ, on remarque une évolution de la forme des courbes qui présentent alors deux parties nettement distinctes:

(a) D'abord une montée initiale rapide correspondant à une vitesse de perte de masse d'autant plus importante que la puissance microonde est élevée. Cette première partie se linéarise selon l'expression  $\alpha = k\sqrt{t}$

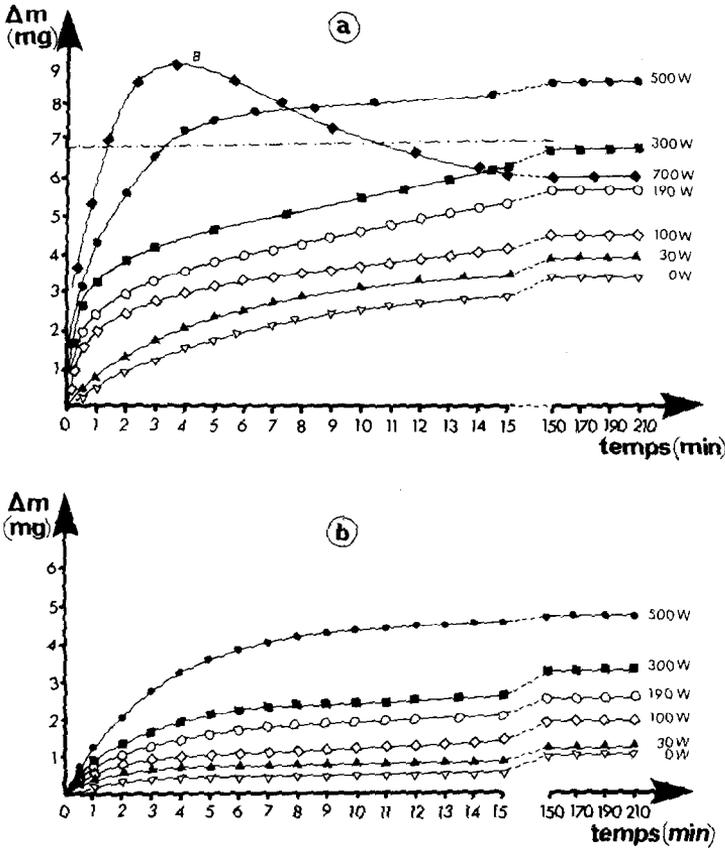


Fig. 2. Exemple de courbes de pertes de masse  $\Delta m$  en fonction du temps  $T = 42^\circ \text{C}$ . Puissances variables: (a)  $P = 0,18$  kPa; (b)  $P = 1,93$  kPa.

(b) La seconde partie des courbes correspond à une vitesse continûment décroissante jusqu'à l'obtention d'un palier dans les conditions expérimentales choisies, puissance de champ, température et pression. Elle se linéarise selon l'expression  $\ln(1 - \alpha) = k't$ .

(2) Pour les puissances supérieures à 500 Watts et en particulier pour les valeurs les plus faibles de la pression, des courbes telles que celles représentées par la Fig. 2a (courbe B) sont obtenues; après une première partie apparemment identique, la perte de masse passe par un maximum puis atteint un palier correspondant à un taux d'hydratation plus faible que celui initialement attendu pour la puissance appliquée. L'obtention de telles courbes, aux pressions faibles et aux puissances élevées, s'accompagne de la création dans le réacteur de plasmas pouvant aller jusqu'à l'amorçage d'arcs électriques susceptibles de détériorer les plaques de teflon assurant l'étanchéité du réacteur.

(3) L'allure générale des courbes, à pente continûment décroissante,

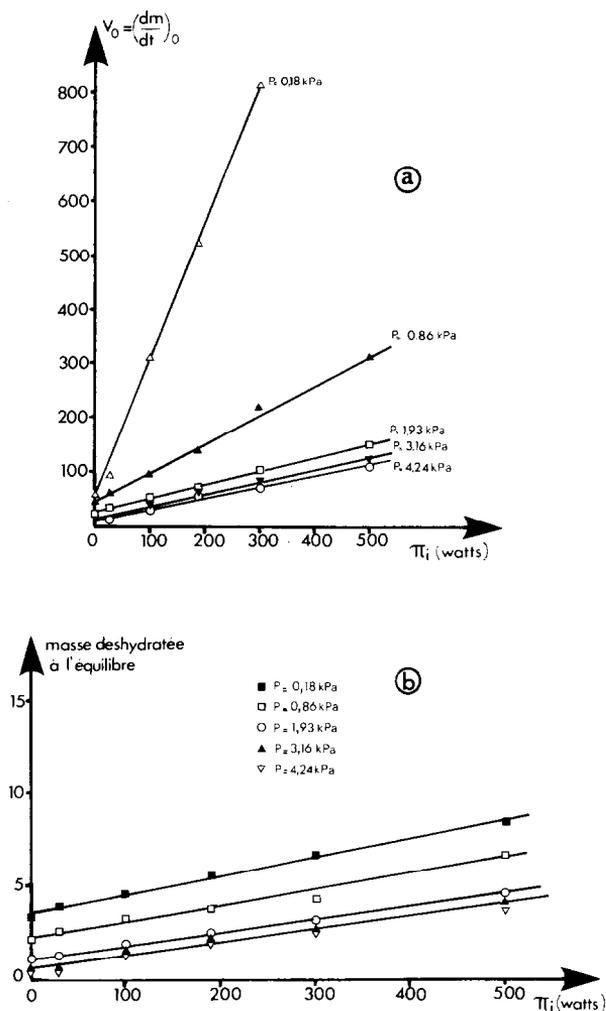


Fig. 3. Caractéristiques de la désorption sous champ de la zéolithe 13X. Variation avec la puissance de la vitesse de déshydratation à l'origine (a) et de la quantité d'eau adsorbée à l'équilibre (b).

présente donc une vitesse de désorption maximale dès l'origine des temps et on atteint toujours un palier de masse.

(a) La vitesse initiale de déshydratation est calculée par la pente de la tangente à l'origine à partir des courbes  $\Delta m(t)$ . Sa variation en fonction de la puissance  $\pi_i$  est représentée par la Fig. 3a. Nous constatons que jusqu'à la valeur limite de l'expérience  $\pi_i = 500$  W, les courbes  $v_0(\pi_i)_p$  sont linéaires: pour une pression donnée, la vitesse initiale de déshydratation augmente avec la puissance  $\pi_i$  (par exemple à 200 W, la vitesse à  $P = 0,18$  kPa est de  $560 \text{ min}^{-1}$ , elle est dix fois plus faible à  $P = 4,24$  kPa).

(b) Comme nous l'avons indiqué, les courbes  $\Delta m(t)$  présentent pour chaque valeur de la puissance un palier de masse. Pour une pression de vapeur d'eau donnée, la masse d'eau désorbée augmente linéairement avec la puissance  $\pi_i$  (Fig. 3b).

## DISCUSSION

Les caractéristiques cinétiques et thermodynamiques de la désorption de la zéolithe sont modifiées sous plusieurs aspects par la présence du champ microonde: les vitesses initiales augmentent proportionnellement à la puissance du champ; les vitesses instantanées augmentent aussi sensiblement avec la puissance. La présence du champ modifie l'état final à l'équilibre de désorption; cet état est atteint très rapidement pour les puissances élevées (à champ nul et sous certaines conditions  $T$ ,  $P$ , la durée d'une désorption étant de 2 h, elle n'est plus que de 15 min sous 500 W, toutes choses égales par ailleurs); la perte de masse étant également proportionnelle à la puissance du champ.

Il reste à déterminer à partir des résultats obtenus si l'action du champ microonde dans les conditions expérimentales précisées se ramène ou non à un simple apport d'énergie calorifique. L'analyse des résultats décrits précédemment et des données antérieures apportent quelques éléments de réponse;

*(1) La cinétique de désorption des zéolithes 13X sous champ obéit aux mêmes lois que celle de désorption à champ nul*

La Fig. 4a présente les transformées  $\alpha = f(\sqrt{t})$  de la première partie des courbes thermogravimétriques. Ces transformées sont linéaires pour des temps allant jusqu'à 6 min environ, d'autant plus longs que la puissance microonde est faible. Pour les temps plus longs, les transformées  $\alpha = k\sqrt{t}$  ne sont plus linéaires et les courbes thermogravimétriques se transforment linéairement par la loi  $\ln(1 - \alpha) = f(t)$  (Fig. 4b). Cette dernière loi cesse d'être vérifiée aux tous premiers instants de la désorption. Les courbes de perte de masse obtenues expérimentalement peuvent donc être décrites à partir des modèles habituellement utilisés pour ce type de matériau.

La conclusion formulée ici s'applique aux résultats antérieurement publiés sur la désorption des zéolithes sous champ [8] dont un exemple est rappelé Fig. 5. Si l'on compare les courbes de mise en température et de perte de masse on constate l'existence d'un régime transitoire de mise en température de l'échantillon irradié durant lequel la température s'élevant rapidement, la vitesse de désorption augmente; à l'équilibre de température, la concavité de la courbe de perte de masse change; on constate que les transformées  $\alpha = f(t)$  et  $\ln(1 - \alpha) = f(t)$  sont des droites à condition de prendre pour

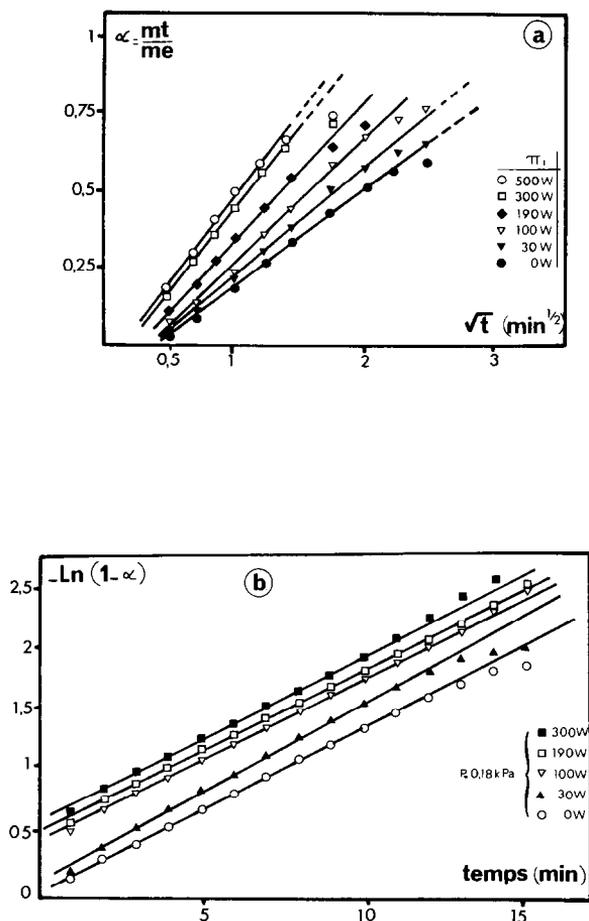


Fig. 4. Transformées linéaires des courbes expérimentales  $m(t)$ : (a) loi  $\alpha = k\sqrt{t}$  (temps courts); (b) loi  $\ln(1-\alpha) = k't + b$  (temps longs).

origine des temps le temps  $t_0$  à partir duquel la zéolithe a atteint une température stationnaire, correspondant à ce que l'on nome couramment "équilibre de température". La température de la zéolithe n'est pas celle imposée, mais la quasi-stationnarité de température obtenue après 5 min d'application du champ, permet de retrouver un régime de diffusion isotherme.

Ainsi les lois cinétiques de désorption ne paraissent pas modifiées par la présence du champ. Les différences observées entre les résultats obtenus dans ce travail et ceux publiés précédemment sont vraisemblablement dus à la différence de masse des échantillons, différence qui peut expliquer en particulier l'existence d'un régime transitoire dans le cas d'échantillons de masse et de volume élevés.

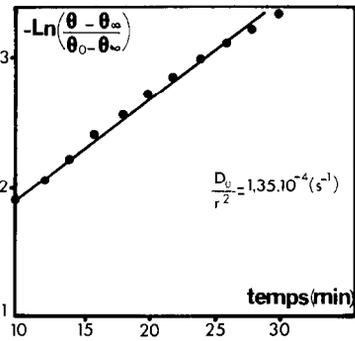
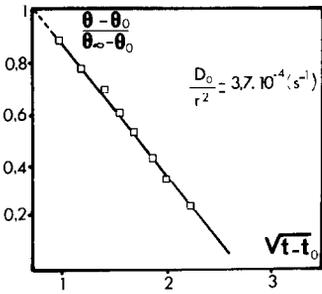
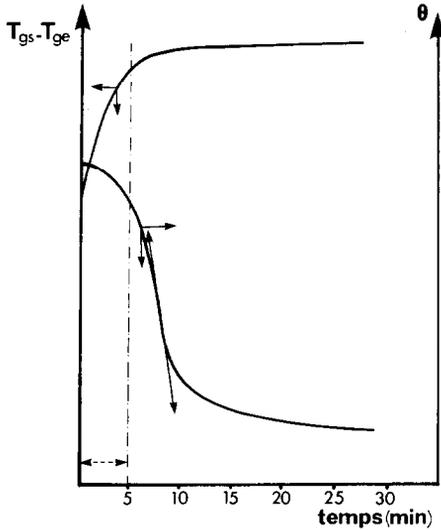


Fig. 5. Courbes de déshydratation de la zéolithe 13X selon [8]. Variation de la température du matériau, courbe d'avancement et transformées linéaires.

(2) L'absence de modification du régime cinétique par application d'un champ électrique et certains résultats expérimentaux tendent à montrer que l'action du champ pourrait se réduire dans le cas étudié à un apport d'énergie calorifique

Les études précédentes ont montré [8-10] que l'application d'un champ microonde sur une zéolithe anhydre ou hydratée provoque son échauffement jusqu'à l'obtention d'une température stationnaire obtenue d'autant plus rapidement que la puissance microonde est élevée (environ 1 min sous 470 W et 5 min à 280 W dans les conditions expérimentales précisées). On peut logiquement attendre deux modifications importantes d'un tel comportement sur le plan thermodynamique d'abord, sur le plan cinétique ensuite.

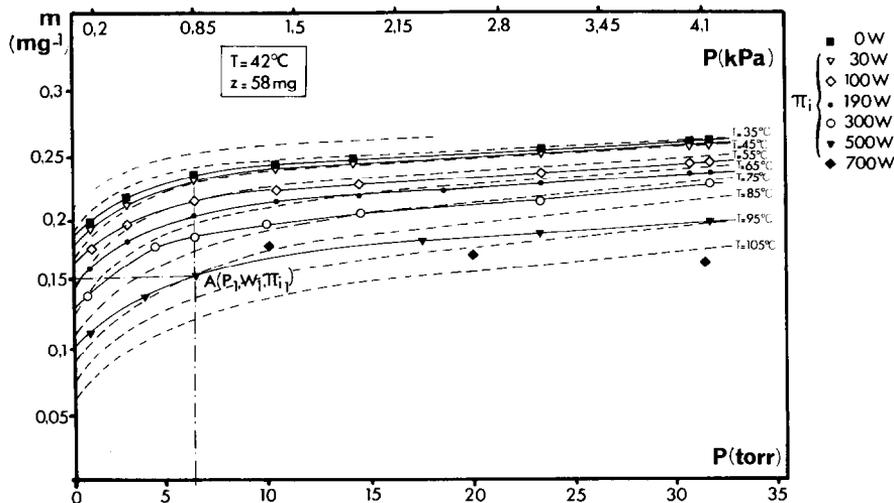


Fig. 6. Réseaux d'isotherme d'adsorption calculés selon [11,12] et courbes isopuissances.

#### *Equilibre de désorption sous champ*

La Fig. 6 représente le réseau de courbes isothermes  $m = f(P)_T$  obtenues par calcul [12], la température  $T$  variant par pas de  $10^\circ\text{C}$ . Il est possible de placer sur le même graphique les compositions obtenues pour diverses pressions et valeurs de la puissance (courbes isopuissances). On vérifie expérimentalement que l'équilibre de désorption obtenu pour des valeurs  $P_1$  et  $\pi_{i_1}$  de la pression et de la puissance microonde (point A, Fig. 6) est le même que celui obtenu à la même pression  $P_1$  à la température  $T$  définie par l'intersection de la courbe isopuissance considérée et de la courbe isotherme passant par le point A.

L'équilibre de désorption obtenu sous champ apparaît donc comme résultant du chauffage de la zéolithe par le champ du fait de la température stationnaire dû à l'application de ce dernier. Le Tableau 1 donne quelques valeurs de cette température en relation avec la pression ou la puissance microonde. La quantité d'eau adsorbée à l'équilibre de désorption dépend de

TABLEAU 1

Température stationnaire de la zéolithe à l'équilibre de désorption ( $^\circ\text{C}$ ) ( $T_{\text{imposée}} = 42^\circ\text{C}$ )

$P$ (kPa)	$\pi$ (W)					
	0	30	100	190	300	500
0,18	42	43	48	56	65	81
0,86	42	44	56	63	73	85
1,93	42	44	59	66	75	90
3,16	42	43	63	70	77	93
4,24	42	44	63	71	78	95

TABLEAU 2

Coefficients apparents de diffusion de l'eau dans la zéolithe

P (kPa)	$\pi$ (W)					
	0	30	100	190	300	500
	$D_0/r_0^2$ ( $s^{-1} \times 10^4$ )					
0,18	1,32	1,45	3,30	4,45	5,53	7,15
0,86	1,45	1,75	2,55	3,16	3,66	4,36
3,16	0,45	0,52	1,05	1,64	1,90	2,43
	$D_e/r_0^2$ ( $s^{-1} \times 10^4$ )					
	2,28	2,36	2,19	2,2	2,19	

la puissance du champ par l'intermédiaire de la température du matériau qu'il impose.

#### *Evolution des coefficients de diffusion avec la puissance du champ*

Les transformées  $\alpha = f(t)$  appropriées (Fig. 4) permettent d'accéder aux coefficients de diffusion de l'eau dans la zéolithe; ils sont relevés Tableau 2: les valeurs indiquées sont en bon accord avec les valeurs publiées par d'autres auteurs [18,19]; leur évolution est représentée Fig. 7a en fonction de la puissance microonde  $\pi_i$ . Cette figure appelle deux remarques:

(a) on constate que le coefficient  $D_e$ , qui caractérise la diffusion de l'eau dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique varie peu avec la puissance du champ.

(b) On remarque que  $D_0$ , coefficient caractérisant la diffusion de l'eau dans des conditions éloignées de ce même équilibre augmente avec le champ, à pression constante. Ce résultat peut laisser croire à une évolution du coefficient de diffusion avec le champ et à la possibilité d'une action spécifique du champ sur le matériau.

En fait, la comparaison des courbes de la Fig. 7a avec celles obtenues pour la température du matériau (Tableau 1, Fig. 7b) montrent que toutes deux présentent trois parties correspondant à trois domaines de puissance.

(c) Une première partie I correspond à une puissance  $\pi_i < 30$  W où l'effet du champ est négligeable.

(d) Pour  $30 < \pi_i < 100$  W (partie II), la température varie linéairement avec la puissance, la pente dépend de la pression.

(e) Si  $\pi_i > 100$  W, la température de la zéolithe varie proportionnellement à la puissance mais la pente reste indépendante de la pression (partie III).

Le coefficient de diffusion apparent présente une variation faible dans la partie I, il subit ensuite une variation avec la puissance d'autant plus brusque que la pression imposée est faible (partie II) puis varie ensuite linéairement avec la puissance du champ avec une pente plus forte que dans

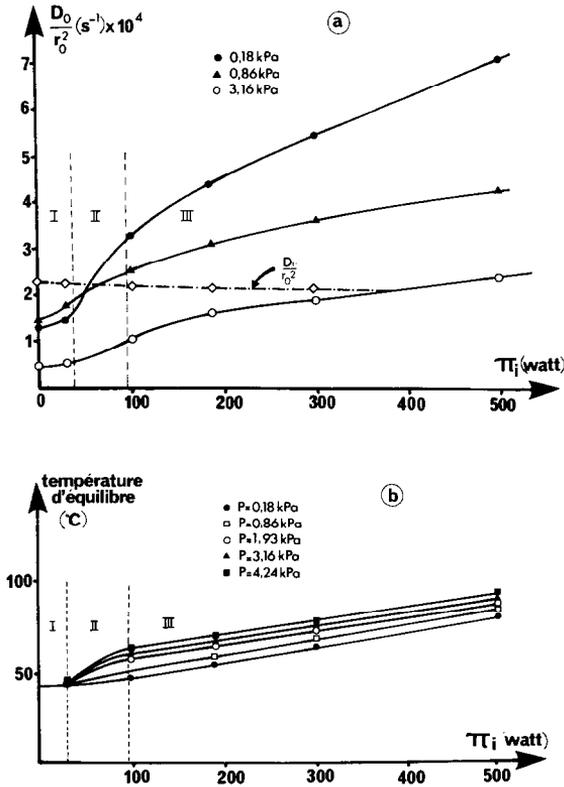


Fig. 7. Variation avec la puissance incidente des coefficients de diffusion (a) et de la température du matériau à l'équilibre de désorption (b).

la partie I. Cette évolution parallèle de la température de l'échantillon et des coefficients de diffusion peut faire douter d'une action spécifique du champ sur le matériau. On peut considérer que la puissance incidente  $\pi_i$  peut se subdiviser selon la Fig. 8. Ainsi:

(a) La puissance utilisée pour le chauffage de la zéolithe justifie une augmentation de la température du matériau; en prenant pour capacité calorifique de la zéolithe une valeur moyenne de  $0,75 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , la quantité d'énergie nécessaire pour porter 73 mg de zéolithe de  $40$  à  $90^\circ \text{ C}$  en 5 min est d'environ  $2,5 \times 10^{-3} \text{ W}$ .



Fig. 8. Répartition schématique de la puissance microonde incidente.

TABLEAU 3

Les vitesses initiales de désorption,  $v_0$ , et les puissances consommées correspondantes

$\pi_i$ (W)	$v_0$ ( $\text{mg min}^{-1}$ )	Puissances consommées par la désorption (W)
0	$47 \times 10^{-2}$	$18,2 \times 10^{-3}$
15	$67 \times 10^{-2}$	$26 \times 10^{-3}$
30	$92 \times 10^{-2}$	$35,6 \times 10^{-3}$
90	$250 \times 10^{-2}$	$96,7 \times 10^{-3}$
400	$1030 \times 10^{-2}$	$398,6 \times 10^{-3}$

(b) La puissance utilisée pour compenser les pertes par transfert thermique tend à abaisser la température du matériau et son importance dépendra de la pression dans le réacteur et de l'écart de température entre l'échantillon et le réacteur. Etant donné les conditions expérimentales, ce terme doit rester faible et ne sera pas considéré par la suite.

(c) Enfin, la puissance utilisée pour la désorption, phénomène endothermique a pour conséquence l'abaissement de la température de la zéolithe; on peut remarquer que cette puissance est très inférieure à la puissance incidente. Considérons en effet une désorption effectuée à 0,18 kPa ( $T = 42^\circ \text{C}$ ) sous différentes puissances. Le Tableau 3 indique les vitesses initiales de désorption  $v_0$  et les puissances consommées correspondantes. La puissance consommée par le phénomène de désorption varie linéairement avec la puissance incidente dans un rapport d'environ 1 pour 1000 (en accord d'ailleurs avec le rapport des surfaces de l'échantillon et du guide).

Ainsi à une pression et une puissance microonde données, un état stationnaire du matériau irradié pourra être atteint si les processus pouvant conduire à un refroidissement, principalement désorption, sont compensés par le terme de chauffage. La Fig. 9 représente, en fonction de la puissance incidente et de manière qualitative, l'évolution des puissances utilisées pour le chauffage et pour la désorption, schéma compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

A faible puissance (partie I des courbes, Fig. 7) la température de la zéolithe au cours de la désorption reste pratiquement égale à celle du réacteur. Le phénomène de désorption consomme la quasi-totalité de la puissance appliquée sur le matériau; les vitesses initiales et instantanées s'accroissent avec la puissance du champ: la vitesse est régulée non par la pression mais par l'apport d'énergie ici microonde, comme cela a déjà été observé sous faible puissance pour l'évaporation des liquides [20].

(1) Aux puissances élevées (partie III des courbes, Fig. 7), on constate un échauffement de la zéolithe. L'apport d'énergie n'est plus le facteur limitant de la désorption; la vitesse maximale de désorption est alors fixée par une limitation de nature chimique imposée par les conditions locales de tempéra-

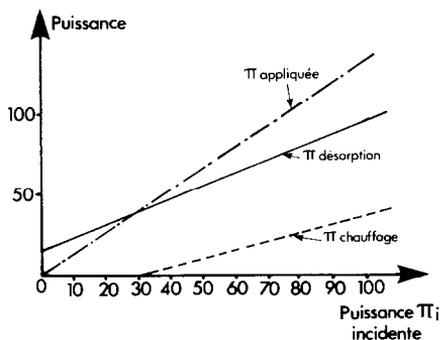


Fig. 9. Variation comparative des puissances appliquée, de désorption et de chauffage avec la puissance incidente sous pression constante.

ture et de pression. L'excédent d'énergie microonde non consommé par le processus de désorption sert d'abord au chauffage du matériau, éventuellement ensuite pour alimenter des phénomènes secondaires tels que l'amorçage de plasmas microondes observés expérimentalement à basse pression et fortes puissances, lorsque la désorption se ralentit et l'équilibre chimique pratiquement atteint.

Les parties III des courbes  $D_0 = f(\pi_i)$  se linéarisent convenablement par la transformée  $\ln D_0/r_0 = f(1/T)$  en prenant comme température  $T$  celle de la zéolithe à l'équilibre thermique du système eau-zéolithe. Il apparaît donc que dans cette région le coefficient de diffusion évolue avec la température  $T$  selon une loi du type Arrhénius. Le calcul de la pente permet comme le montre la Fig. 10 d'accéder à une valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  égale à  $15,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , en accord avec les valeurs publiées [17]. Par application d'une puissance microonde correspondant à la région III, la zéolithe atteint très rapidement un état d'équilibre thermique, comme cela a été précédemment

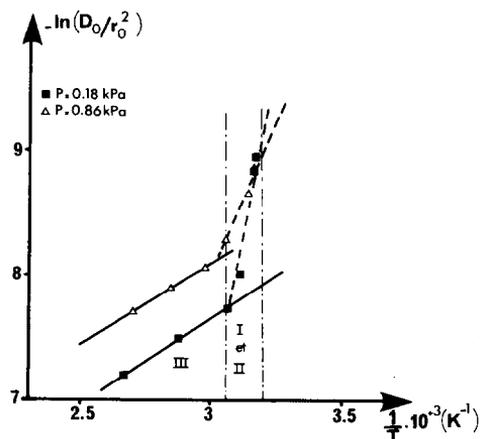


Fig. 10. Transformées linéaires  $\ln(D_0/r_0^2) = f(1/T)$ .

montré [8]. Dans ce cas la désorption s'effectue de manière quasi-isotherme à température supérieure à celle du réacteur, jusqu'à l'obtention de l'équilibre chimique de désorption. L'augmentation du coefficient de diffusion avec la puissance ne traduit pas un effet spécifique du champ mais résulte de l'apport d'une énergie calorifique disponible, croissant avec la puissance incidente. Dans ce domaine, une augmentation de la pression dans le réacteur réduit la vitesse maximale de désorption de sorte que pour une puissance incidente donnée, l'excédent d'énergie microonde utilisé pour le chauffage augmente avec la pression; ce doit conduire à une augmentation de la température d'équilibre de la zéolithe, ce qui est observé expérimentalement (Fig. 7b, Tableau 1).

(2) Aux puissances intermédiaires, les cinétiques de désorption et d'échanges thermiques participent de manière équivalente au processus global de désorption. L'énergie déduite des courbes transformées de la Fig. 10 (région II) ne correspond pas à une énergie d'activation.

## CONCLUSION

A partir d'un montage expérimental réalisé au laboratoire associant la microthermogravimétrie à un guide d'onde, nous avons réalisé une étude sur la désorption de la zéolithe 13X sous champ; moyennant l'activation préliminaire de la zéolithe, l'étude expérimentale a permis de tracer de manière reproductible les courbes d'avancement de la désorption et de préciser les caractéristiques de cette transformation sous champ: vitesses initiales instantanées, équilibre de désorption et température de la zéolithe à l'équilibre sous champ. L'étude cinétique des courbes d'avancement permet de décrire la transformation à partir des lois de diffusion de la vapeur d'eau telles qu'elles ont été développées par Barrer [19] à partir de la notion de remplissage en volume des micropores. L'étude ne semble pas dégager dans le domaine étudié de pression et de puissance, de mécanismes d'interaction spécifique du champ; les résultats obtenus paraissent plutôt s'expliquer par l'évolution thermique du matériau soumis au champ microonde agissant essentiellement par apport d'énergie calorifique. Probablement si une action spécifique apparaissait, elle conduirait à une activation plus efficace. Cette question, déjà bien amorcée dans les recherches sur l'évaporation des liquides sous champ [21–23] reste ici encore ouverte. Elle doit être recherchée soit par une modification des caractéristiques du champ (puissance, mode de propagation, etc.) ou du matériau (nature de l'eau, masse ou géométrie de l'échantillon).

Rappelons que dans ce travail, la plus petite quantité d'eau adsorbée est de  $0,10 \text{ g g}^{-1}$  (Fig. 6) ce qui correspond à un taux de remplissage de 0,39. Le domaine d'étude concerne donc uniquement l'eau libre situé dans le volume des cavités et non l'eau liée aux cations compensateurs de charge (situé à  $\theta < 0,32$ ) [11,12].

L'étude expérimentale systématique en fonction de la pression et de la puissance du champ présentée dans ce mémoire apporte des précisions sur les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de la désorption des zéolithes 13X sous champ, éléments qui pourront être utilisés en parallèle de ceux déjà antérieurement publiés et mis à profit dans l'élaboration et la mise en oeuvre d'un applicateur microonde, adapté à l'étape de régénération des zéolithes dans une machine pour production du froid à partir d'un cycle adsorbat-adsorbant.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Henry et M. Devillard, Application des microondes aux mesures précises d'humidité, Communication Journée de l'Association Française des Thermiciens, Paris, avril 1984.
- 2 P. Bailleul, Circulation de l'eau dans les milieux: application des microondes, Rapport interne 1984, Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques.
- 3 A.J. Berteaud, P. Leprince et A. Priou, Rapport de la mission au Japon de représentants du Club Microondes E.D.F., avril 1985.
- 4 A. Germain, Sèchage des encres héliogravures par microondes, Diplôme d'Ingénieur C.N.A.M., Paris, 1983.
- 5 P.E. Huble, Chem. Eng., 4 (1982) 125.
- 6 L. Quemeneur, J. Choynet et B. Raveau, Mater. Chem. Phys., 8 (1983) 293.
- 7 H. Jullien et H. Valot, Polymer, 26 (1985) 506.
- 8 G. Roussy et P. Chenot, Rev. Gen. Electr., 11 (1981) 816.
- 9 G. Roussy, P. Chenot, P. Colin et J.M. Thiebaut, Thermochim. Acta, 41 (1980) 225.
- 10 G. Roussy, A. Zoulalian, M. Charreyre et J.M. Thiebaut, J. Phys. Chem., 88 (1984) 5703.
- 11 F. Belhamidi-El Hannouni, Thèse de 3ème Cycle, Dijon, 1982.
- 12 M.H. Simonot-Grange et F. Belhamidi-El Hannouni, Thermochim. Acta, 77 (1984) 311.
- 13 J. Cruchaudet, Thèse de 3ème Cycle, Dijon, 1968.
- 14 J.C. Setier, Thèse de 3ème Cycle, Dijon, 1981.
- 15 M. Polanyi, Verh. Dtsch. Phys. Ges., 16 (1914) 1012.
- 16 M. Dubinin et V.A. Astakhov, Adv. Chem. Ser. 102, American Chemical Society, Washington, DC, 1971.
- 17 T. Flora, Thermochim. Acta, 79 (1984) 1.
- 18 C. Parravano, J.D. Baldeschwieler et M. Boudard, Science, 155 (1967) 1535.
- 19 R.M. Barrer, J. Chem. Soc., 49 (1948) 133.
- 20 E. Abtal, Thèse de 3ème Cycle, Dijon, 1984.
- 21 E. Abtal, M. Lallemand, P. Gillon et G. Bertrand, J. Chim. Phys., 4, 82 (1985) 391.
- 22 E. Abtal, M. Lallemand, G. Bertrand et G. Watelle, J. Chim. Phys., 4, 82 (1985) 381.
- 23 A. Steinbrunn, M. Lallemand, P. Courville, P. Gillon et G. Bertrand, 2nd EPS Liquid State Conference, Physicochemical Hydrodynamics: Interfacial Phenomena, Rabida, Espagne, juillet 1986.