

Influence d'un champ magnétique sur la séparabilité d'un mélange de molécules paramagnétiques et diamagnétiques

Thibault Plays

▶ **To cite this version:**

Thibault Plays. Influence d'un champ magnétique sur la séparabilité d'un mélange de molécules paramagnétiques et diamagnétiques. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLM045 . tel-03132198

HAL Id: tel-03132198

https://pastel.hal.science/tel-03132198

Submitted on 4 Feb 2021

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.

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

Influence d'un champ magnétique sur la séparabilité d'un mélange de molécules paramagnétiques et diamagnétiques

Soutenue par
Thibault PLAYS
Le 22 septembre 2020

Ecole doctorale n° 621
Ingénierie des Sytèmes, Matériaux, Mécanique, Energétique

Spécialité
Energétique et génie des procédés

Composition du jury :

Agilio, PADUA Professeur, ENS Lyon	*Rapporteur*
Christophe, CHATELAIN Maitre de conférence, Université de Lorraine	*Rapporteur*
Régis, REAU Directeur de recherche, Air Liquide	*Président du jury*
Philippe, ARPENTINIER Docteur, Air Liquide	*Examinateur*
Olga, BUDENKOVA Chargée de recherche, SIMaP	*Examinatrice*
Laurent, DAVOUST Directeur de recherche, SIMaP	*Examinateur*
Eric, BEAUGNON Professeur, LNCMI	*Examinateur*
Paolo, STRINGARI Chargé de recherche, CTP MINES ParisTech	*Directeur de thèse*

MINES ParisTech | PSL

Résumé

Les procédés de séparation reposent sur les différences physico-chimiques des éléments à séparer. Plus ces caractéristiques sont similaires, plus le procédé sera complexe et couteux en énergie. Le principal procédé de séparation des gaz de l'air exploite la volatilité relative, mais il y a une autre propriété qui diffère sensiblement entre ces molécules : le magnétisme. L'oxygène est paramagnétique tandis que l'azote et l'argon sont diamagnétiques. L'objectif de ma thèse était d'évaluer la possibilité d'utiliser un champ magnétique pour améliorer ou développer un procédé de séparation de l'air. Différentes études ont été menées aussi bien théoriques qu'expérimentales. Une approche thermodynamique a été évaluée avant de se tourner vers des procédés cinétiques. Des prototypes avec des écoulements liquides et gazeux ont été développés, puis l'utilisation de nanoparticules magnétiques a été intégrée à l'étude.

Mots clefs : procédés de séparation | mesures expérimentales | magnétisme | nanoparticules | thermodynamique | hydrodynamique

Abstract

Separation processes are based on the difference of the chemico-physical properties of the elements to separate. The more they are similar, the harder and the more expensive it is to separate the elements. The main air separation process exploits relative volatility of the components, but there is another property that differs significantly between these molecules: magnetism. Oxygen is paramagnetic, whereas nitrogen and argon are diamagnetic. The purpose of my thesis was to evaluate the possibility to apply a magnetic field to improve or develop a separation process. Both theoretical and experimental studies have been carried out on thermodynamic and kinetic processes. Prototypes with liquid and gaseous flows have been built, then the use of magnetic nanoparticles has been evaluated.

Key words: separation processes | experimental measurements | magnetism | nanoparticles | thermodynamic | hydrodynamic

REMERCIEMENTS

En premier lieu je tenais à remercier Paolo Stringari, mon directeur de thèse, sans qui tout ceci n'aurait pas été possible. Ces trois années n'auraient pas eu la même saveur sans nos nombreuses discussions riches, aussi bien scientifiques que de la vie quotidienne. Merci pour tout ce que tu as pu m'apporter. Merci également à Marco Campestrini, mon maitre de thèse, pour son implication, son suivi de la thèse et ses retours sur le manuscrit.

Je voulais remercier Régis Réaut pour la proposition de ce magnifique projet ainsi que son soutien et son implication tout au long de ces trois années. Je suis honoré de vous compter parmi les membres de mon jury.

Merci également à Philippe Arpentinier, pour nos échanges, nos discussions et son appui pour le bon déroulement de la thèse. Merci aussi d'avoir accepté faire partie de mon jury.

Je tenais à remercier Agilio Padua et Christophe Chatelain d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Merci pour leur travail, leur retour et leurs conseils.

Je voulais remercier Olga Budenkova, Laurent Davoust et Eric Beaugnon d'avoir accepté d'être membre du jury de thèse ainsi que pour leurs questions pertinentes lors de la soutenance.

Je souhaitais avoir un mot particulier pour Hervé Legendre, David Marques et Pascal Theveneau pour leur soutien et leur investissement dans l'élaboration de mes nombreux prototypes. Sans eux, je n'aurai pas pu faire le tiers de mes travaux.

Merci également aux membres du CTP, aussi bien les secrétaires, que les techniciens, les enseignants chercheurs ou les doctorants/post doctorants. Grâce à eux j'ai passé trois années très bien entouré.

J'ai une pensée toute particulière pour mes parents qui m'ont toujours encouragé dans mes démarches et poussé à suivre le chemin que j'affectionnais.

Et enfin je souhaitais remercier ma femme qui m'a soutenu tout au long de ces trois années de thèse.

NOMENCLATURE

$\vec{\boldsymbol{B}}$: Champ magnétique $[T]$
$\boldsymbol{C}$: Constante de Curie $[K]$
$\vec{\boldsymbol{E}}$: Champ électrique $[V.m^{-1}]$
$\boldsymbol{E_m}$: Energie potentielle magnétique $[J]$
$\boldsymbol{E_{m,V}}$: Energie potentielle magnétique volumique $[J.m^{-3}]$
$\vec{\boldsymbol{F}}_{\boldsymbol{m}}$: Force magnétique $[N]$
$\vec{\boldsymbol{F}}_{\boldsymbol{m,V}}$: Force magnétique volumique $[N.m^{-3}]$
$\boldsymbol{g}$: Facteur de Lande [Ø]
$\boldsymbol{G}$: Energie de Gibbs $[J]$
$\vec{\boldsymbol{H}}$: Champ Magnétique $[A.m^{-1}]$
$\vec{\boldsymbol{J}}$: Densité de courant $[A.m^{-2}]$
$\boldsymbol{J}$: Nombre quantique du moment angulaire total [Ø]
$\boldsymbol{k_B}$: Constante de Boltzmann $= 1.380 * 10^{-23}$ $[m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}]$
$\overrightarrow{\boldsymbol{M}}$: Aimantation $[A.m^{-1}]$
$\overrightarrow{\boldsymbol{m}}$: Moment magnétique $[A.m^2]$
$\boldsymbol{N_m}$: Nombre de particules magnétiques par unité de volume $[m^{-3}]$
$\boldsymbol{P}$: Pression $[Pa]$
$\boldsymbol{S}$: Entropie $[J.K^{-1}]$
$\boldsymbol{T}$: Température $[K]$
$\boldsymbol{T_C}$: Température de Curie $[K]$
$\boldsymbol{V}$: Volume $[m^3]$
$\boldsymbol{v_m}$: Volume molaire $[m^3.mol^{-1}]$
$\boldsymbol{x_{O_2}}$: Fraction molaire en oxygène [Ø]

$\boldsymbol{\Delta\lambda}$: Chaleur latente de vaporisation $[J.kg^{-1}]$
$\boldsymbol{\epsilon_0}$: Permittivité du vide $= 8.854 * 10^{-12}$ $[m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2]$
$\boldsymbol{\theta_N}$: Température de Néel $[K]$
$\boldsymbol{\rho}$: Densité de charge $[C.m^{-3}]$
$\vec{\boldsymbol{\tau}}$: Couple magnétique $[N.m]$
$\boldsymbol{\mu_0}$: Perméabilité du vide $= 1.256 * 10^{-6}$ $[kg.m.s^{-2}.A^{-2}]$
$\boldsymbol{\mu_B}$: Magnéton de Bohr $= 9.27 * 10^{-24}$ $[A.m^2]$
$\boldsymbol{\chi}$: Susceptibilité magnétique [Ø]

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Schéma du procédé de distillation cryogénique [2] 2
Figure 2. Exemple de garnissage pour les colonnes à distiller 3
Figure 3. Schéma du procédé Pressure Swing Adsorption pour la production d'oxygène [2] 4
Figure 4. Schéma d'un module de production d'azote par procédé membranaire [2]. 5
Figure 5. Photo d'un module membranaire avec des fibres creuses [4] 6
Figure 6. Recommandation de procédés pour la production d'oxygène 7
Figure 7. Recommandation de procédés pour la production d'azote 7
Figure 8. Représentation de la distribution du champ magnétique d'une molécule paramagnétique (en bleu) avec et sans champ magnétique 16
Figure 9. Organisation des moments magnétiques suivant la nature du matériau 19
Figure 10. Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et de la propriété magnétique du matériau. 19
Figure 11. Hystérésis magnétique d'un élément ferromagnétique 22
Figure 12. Résultat de simulation COMSOL pour la répartition du champ magnétique produit par des aimants permanents 24
Figure 13. Résultat de simulation COMSOL pour la répartition du champ magnétique produit par un électroaimant 26
Figure 14. Elévation de la pression saturante de l'oxygène en fonction du champ magnétique [28] 31
Figure 15. Variation de l'énergie de Gibbs de mélange pour un mélange azote/oxygène à 0,5 bar et 77 K 35
Figure 16. Variation de l'énergie de Gibbs magnétique de mélange d'un système azote/oxygène à 0,5 bar, 77K, et un champ de 10 T 36
Figure 17. Courbes théoriques d'équilibre liquide vapeur pour un mélange oxygène/azote pour différent champ magnétique [27] 38
Figure 18. Courbe d'équilibre de phase (x,y), (T,xy) à une pression d'une atmosphère en présence d'un champ magnétique 38
Figure 19. Evolution yni en fonction de xni pour différent champ magnétique. 40
Figure 20. Evolution du champ magnétique suivant l'axe de rotation de l'aimant 42
Figure 21. Evolution du gradient du champ magnétique suivant l'axe de rotation de l'aimant 42
Figure 22. Evolution de la concentration en oxygène en fonction de la distance avec l'aimant 44
Figure 23. Niveau d'énergie des différentes interactions pour la phase liquide en bleue (à 77 K) et gazeuse en rouge (1 atm et 298 K). 47
Figure 24. Schéma d'un chromatographe en phase gaz. 49
Figure 25. Étalonnage de la surface du pic détecté avec le chromatographe en phase gaz 50
Figure 26. Schéma d'un échantillonneur ROLSI® 51
Figure 27. Étalonnage du capteur de pression 52
Figure 28. Etalonnage de la sonde Pt100 53
Figure 29. Schéma explicatif de la présence d'une vitesse optimale pour la séparation de l'oxygène 58
Figure 30. Disposition des aimants pour l'enrichissement de l'oxygène. 60
Figure 31. Vue du dessus du dispositif expérimental du groupe de Wang 61
Figure 32. Fraction molaire en oxygène de la phase liquide, dans le bécher (en rouge), capturé par l'aimant (en bleu) dans le temps. 63
Figure 33. Évolution de la fraction d'azote d'un volume liquide qui s'évapore. 64
Figure 34. Schéma du dispositif expérimental pour l'étude d'un écoulement d'air à travers un tube. 65

Figure 35. Valeurs des rapports de surface (oxygène/oxygène+azote) pour chaque expérience 67
Figure 36. Photo du dispositif expérimental immergé dans le bain liquide 68
Figure 37. Schéma du dispositif expérimental immergé dans le bain liquide 68
Figure 38. Evolution de la différence de concentration entre la zone étalon et la zone avec aimant dans le temps pour chaque expérience. 69
Figure 39. Photo du dispositif « Labyrinthe » 71
Figure 40. Schéma du dispositif « labyrinthe ». 71
Figure 41. Photo du dispositif expérimental « colonne » 73
Figure 42. Dispositif expérimental « colonne ». 73
Figure 43. Schéma du dispositif expérimental avec deux réserves connectées par un tube 75
Figure 44. Rapport de la quantité de matière d'oxygène par rapport à l'oxygène+azote, contenue dans la deuxième cellule 76
Figure 45. Dispositif expérimental avec deux sorties 77
Figure 46. Répartition du champ magnétique calculé par simulation COMSOL 77
Figure 47. Schéma du dispositif avec multiples écoulements 79
Figure 48. Évolution de la concentration en oxygène dans le temps en fonction de la sortie étudiée 80
Figure 49. Photo du dispositif avec une géométrie concentrique 81
Figure 50. Modélisation COMSOL de l'écoulement dans les deux chemins concentriques 82
Figure 51. Dispositif expérimental utilisé par ITN [55] 86
Figure 52. Étude paramétrique de l'enrichissement en oxygène suivant la pression, le champ magnétique et la fréquence [55] 87
Figure 53. Schéma du dispositif expérimental de diffusion à travers une membrane magnétique. [63] 89
Figure 54. Évolution de la concentration en oxygène dans le perméat en fonction de l'aimantation de la membrane. [63] 89
Figure 55. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de diffusion à travers les nanoparticules 92
Figure 56. Évolution du rapport de surface entre l'oxygène et l'azote en fonction du temps. 93
Figure 57. Schéma du dispositif expérimental de diffusion à travers un lit fixe de nanoparticules avec un électroaimant 94
Figure 58. Évolution de la pression en oxygène dans la deuxième cellule du dispositif en Figure 57 95
Figure 59. Évolution de la pression en azote dans la deuxième cellule du dispositif en Figure 57 96
Figure 60. Évolution de la pression en air dans la deuxième cellule du dispositif en Figure 57 96
Figure 61. Variation de l'évolution de la pression dans le temps en fonction de la pression 97
Figure 62. Variation de l'évolution de la pression dans le temps en fonction de la pression sur un demi cycle de l'alimentation de la bobine 98
Figure 63. Coefficient directeur de la variation de la pression avec le temps en fonction de la pression 98
Figure 64. Dispositif expérimental pour la diffusion d'air à travers un lit fixe de nanoparticule avec un débitmètre 100
Figure 65. Évolution du débit normalisé avec et sans champ magnétique 101
Figure 66. Photo d'un ferrofluide synthétisé au laboratoire 104
Figure 67. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide. 105
Figure 68. Évolution de la solubilité de l'oxygène dans l'octane en fonction de la pression à 298,15K 106

Figure 69. Évolution de la solubilité de l'oxygène dans l'heptane en fonction de la pression à 298,15K 107
Figure 70. Photo du dispositif expérimental pour la mesure de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide, utilisant un électroaimant puissant 108
Figure 71. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide, utilisant un électroaimant puissant 108
Figure 72. Schéma sur l'impact d'un champ magnétique sur la cinétique de solubilité de l'oxygène 110
Figure 73. Photos du dispositif pour la mesure de la cinétique de la solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide. 111
Figure 74. Schéma du dispositif pour la mesure de la cinétique de la solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide. 111
Figure 75. Évolution de la pression de l'oxygène avec le temps.. 112
Figure 76. Schéma du dispositif pour l'analyse de la cinétique de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide avec un aimant permanent. 113
Figure 77. Évolution de la pression en oxygène avec le temps 114
Figure 78. Coefficient linéaire de la chute de pression lors de la solubilisation de l'oxygène en fonction de la pression initiale 115

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des constituants majoritaires de l'air atmosphérique .1
Tableau 2. Comparaison des différents procédés de production d'oxygène et d'azote 8
Tableau 3. Pression saturante de l'oxygène pour différentes températures et champs magnétiques [30] 30
Tableau 4. Comparaison entre le modèle présenté par [30] (en blanc) et notre modèle (en gris surligné) 33
Tableau 5. Calcul du potentiel d'interaction entre les molécules d'oxygène et d'azote 46
Tableau 6. Tableau des différents symboles utilisés dans les schémas 55
Tableau 7. Tableau récapitulatif de la solubilité de l'oxygène dans différents solvants à 298 K et pression atmosphérique 103

TABLE DES MATIERES

1. Introduction 1

1.1. Contexte 1

1.2. Distillation cryogénique 2

1.3. Pressure Swing Adsorption 4

1.4. Membranes 5

1.5. Une nouvelle piste pour séparer les gaz de l'air 9

1.6. Etudes HGMS 10

1.7. Etudes du CTP 11

1.8. Méthodologie et plan de la thèse 12

2. Théorie Magnétique 14

2.1. Théorie de Maxwell 14

2.2. Paramagnétisme et diamagnétisme 15

2.3. Ferromagnetisme et antiferromagnetisme 18

2.4. Force, Couple, Energie Magnétique 20

2.5. Description du champ magnétique 21

2.5.1. Aimants permanents 21

2.5.2. Electroaimant 24

3. Approche Thermodynamique 27

3.1. Etat de l'art sur l'impact d'un champ magnétique sur les propriétés thermodynamiques de l'oxygène 27

3.2. Effet D'un champ magnétique homogène 28

3.2.1. Impact sur les propriétés de l'oxygène pur 28

3.2.2. Impact sur un mélange d'oxygène et azote 34

3.3. Théorie présentée dans la thèse de Meachin 37

3.4. Effet d'un champ magnétique inhomogène sur les propriétés thermodynamiques d'un mélange oxygène + azote/argon 41

3.4.1. Description du champ magnétique 41

3.4.2. Etude via la physique statistique 43

3.4.3. Etude via un bilan de forces 44

3.5. Description des phénomènes en jeu 45

4. Moyens expérimentaux 49

4.1. Chromatographe en phase Gaz (GC) 49

4.2. Capteur de pression 52

4.3. Sonde de températures 53
4.4. Débimètre 54
4.5. Electroaimant-Aimant permanent 54
4.6. Symbolique schéma 54
5. Influence d'un champ magnétique sur un procédé avec écoulements 56
5.1. Equation et modélisation d'un écoulement 56
5.2. Etudes du groupe de recherche de Wang et al. 60
5.3. Expériences de capture 62
5.4. Expériences avec écoulement dans un tube 64
5.4.1. Dispositif avec le tube hors du bain liquide 65
5.4.2. Dispositif avec le tube dans le bain liquide 68
5.4.3. Ecoulement dans un tube en phase gaz 70
5.5. Expériences avec écoulement multiple 74
6. Nanoparticules 84
6.1. Adsorption 85
6.2. Etat de l'art – Membranes magnétiques 88
6.3. Diffusion à travers des nanoparticules 91
6.4. Solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide 102
6.4.1. Réalisation du ferrofluide 104
6.4.2. Expériences thermodynamiques 104
6.4.3. Cinétique de solubilité 109
Conclusions et perspectives 117
Bibliographie 120

1. INTRODUCTION

1.1. CONTEXTE

La séparation de 2 composés chimiques repose sur les différences physico-chimiques de ces composés. La taille peut être utilisée dans le cas d'une filtration, la densité dans le cas d'une centrifugation, l'affinité chimique dans le cas d'une chromatographie, la volatilité relative pour la distillation, etc. Plus les 2 éléments chimiques ont des propriétés proches et plus il est difficile et énergivore de les séparer. L'air atmosphérique est constitué à 78,08 % d'azote, 20,95 % d'oxygène, 0,95 % d'argon et le reste d'autres gaz, tel que le dioxyde de carbone ou des gaz nobles, en très faible quantité. Pour séparer ces trois éléments principaux constituant l'air, il est donc nécessaire de connaitre leurs différentes propriétés physico-chimiques pour développer le procédé de séparation le plus adapté. Un petit récapitulatif des propriétés majeures de ces trois molécules est décrit dans le Tableau 1. Ces valeurs sont issues de la page encyclopédique d'Air Liquide [1].

	Oxygène	**Azote**	**Argon**
Diamètre moléculaire (nm)	0,292	0,315	0,376
Masse molaire (g/mol)	31,999	28,013	39,948
Température ébullition à 1atm (°C)	-182,96	-195,79	-185,85
Température fusion à 1atm (°C)	-218,78	-210,01	-189,37
Température critique (°C)	-118,57	-146,95	-122,29
Pression critique (bar)	50,43	34	48.98
Température point triple (°C)	-218,79	-210	-189,34
Pression point triple (bar)	0,0015	0,125	0,687

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des constituants majoritaires de l'air atmosphérique

Comme le Tableau 1 le montre, ces différentes propriétés ont des valeurs très proches, rendant la séparation des principaux gaz de l'air très coûteuse d'un point de vue énergétique. D'autres considérations sont également à prendre en compte en termes de coût d'investissement et de fonctionnement des procédés. En effet, en fonction de la quantité et de la pureté à produire, les coûts d'investissement et de fonctionnement peuvent rendre des procédés plus rentables que d'autres.

Les paragraphes suivants donnent un bref aperçu des techniques de séparation communément utilisées pour séparer les gaz de l'air et de leurs avantages et inconvénients.

1.2. DISTILLATION CRYOGENIQUE

La distillation cryogénique consiste à liquéfier l'air puis lui faire effectuer des vaporisations/liquéfactions successives à différentes températures. Ces étapes permettent d'enrichir progressivement la phase liquide du composé le moins volatil (l'oxygène) et la phase gaz du composé le plus volatil (l'azote). Avec le temps, l'unité de distillation cryogénique s'est complexifiée. En effet, dans le procédé actuel nous ne retrouvons non pas une, mais deux colonnes fonctionnant à des pressions différentes. Une colonne dite « moyenne pression » se situant dans le bas, et une colonne « basse pression » au-dessus. La phase liquide dans le bas de la colonne moyenne pression est injectée dans la colonne basse pression. L'oxygène liquide, l'élément le moins volatil, est récupéré dans le bas de la colonne basse pression. L'azote liquide lui est récupéré dans le haut de la colonne moyenne pression après un échange thermique afin de liquéfier l'azote de la phase gaz purifiée. Un schéma du procédé comportant une phase de prétraitement du gaz est représenté en Figure 1.

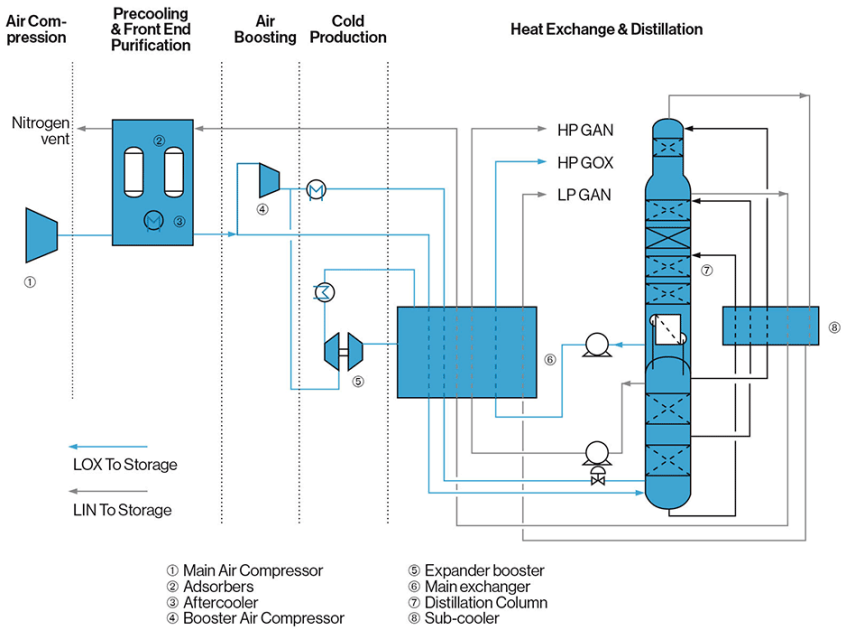


Figure 1. Schéma du procédé de distillation cryogénique [2]

Ce procédé est historiquement la première technique utilisée pour séparer les gaz de l'air. Elle a été mise au point en 1895 par Carl von Linde qui a fondé la société Linde, et indépendamment Georges Claude en 1902 qui a fondé la société Air Liquide. Après plus d'un siècle, le procédé a été grandement amélioré et optimisé en utilisant des colonnes garnies par exemple (photo d'un garnissage illustré en Figure 2).



Figure 2. Exemple de garnissage pour les colonnes à distiller

Aujourd'hui près de 70 % de l'azote est produit par cette technique [3]. Cette technique permet d'obtenir les meilleures puretés à « bas coût » en quantité industrielle. Pour l'oxygène on atteint un taux de pureté de 99,5 % et pour l'azote de 99,997 %. Les unités de distillation industrielles permettent de produire plusieurs milliers de tonnes d'oxygène par jour. La consommation énergétique varie suivant la dimension de l'installation, mais l'ordre de grandeur correspond à 300 kWh/t d'oxygène [2].

Cette technologie est adaptée pour les productions de masse qui peuvent amortir le coût d'investissement très important, sur quinze ans. Elle permet également d'obtenir des puretés très élevées. Elle est par nature peu adaptée pour des usages dont la haute pureté n'est pas requise et où une faible consommation est nécessaire (inférieur à 100 tonnes par jour d'oxygène).

1.3. PRESSURE SWING ADSORPTION

La deuxième technologie utilisée pour séparer l'oxygène et l'azote est la technique PSA (Pressure Swing Adsorption). Ce procédé repose sur l'interaction différente entre les molécules de l'air et un adsorbant. Il existe alors plusieurs types de procédés PSA différents en fonction du produit que l'on cherche à obtenir. Aujourd'hui, les PSA pour produire de l'azote ne sont plus communément utilisés. Dans le cas de la production d'oxygène, l'adsorbant est à base de zéolites. Il s'agit d'une structure cristalline avec une base d'AlSiO4 et SiO4. L'affinité chimique entre l'azote et cet adsorbant est nettement plus importante que pour l'oxygène. Ainsi en faisait circuler un flux d'air à travers ces zéolites, l'azote est adsorbé de manière préférentielle donc l'air s'enrichit en oxygène. Pour évacuer l'azote adsorbé et régénérer les zéolites, une dépression est réalisée. Le terme Pressure Swing Adsorption vient de cette alternance entre la pression du passage de l'air qui s'enrichit en oxygène et d'une phase de dépressurisation pour évacuer l'azote et régénérer l'adsorbant. En ayant deux cuves comportant les zéolites, il est possible de les coordonner de manière à ce que la production d'oxygène soit constante et non intermittente. Le schéma d'un procédé PSA oxygène est représenté en Figure 3.

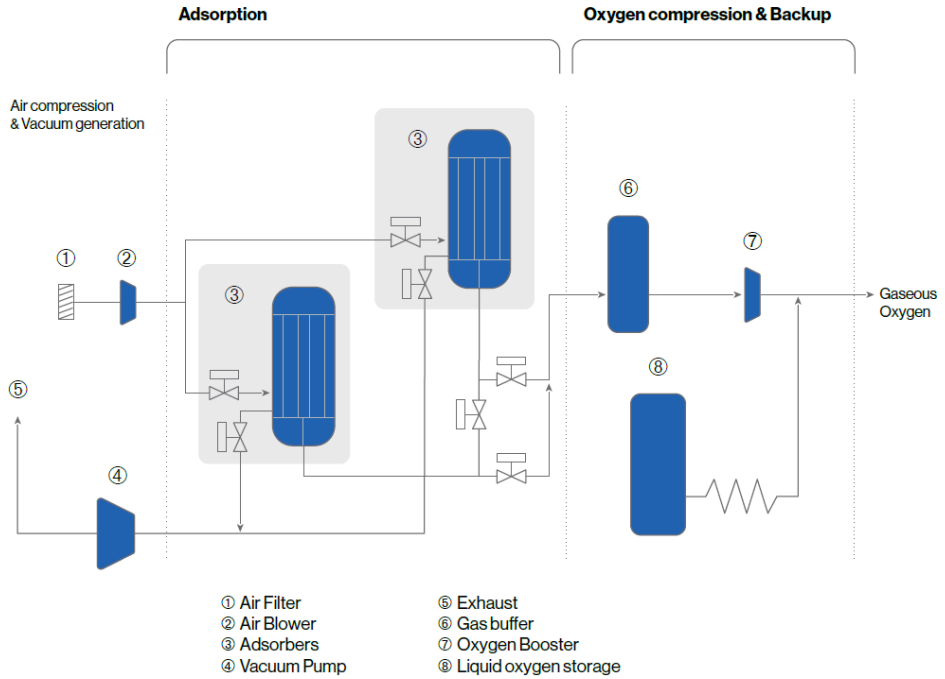


Figure 3. Schéma du procédé Pressure Swing Adsorption pour la production d'oxygène [2]

Ce procédé permet de récupérer de l'oxygène avec une pureté comprise entre 90 et 93 %. Le débit de production varie suivant l'installation bien évidemment, mais à titre d'exemple, dans le catalogue d'appareillage d'Air Liquide est référencée une installation capable de produire 150 tonnes d'oxygène par jour, avec une consommation électrique de 256kWh/t [2].

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir produire sur un site industriel un générateur d'oxygène ou d'azote, sans avoir à investir massivement dans un équipement de distillation cryogénique. De plus dans le cas où la pureté de l'oxygène ou de l'azote n'est pas primordiale, ce procédé est particulièrement économique. A contrario, si l'on cherche à avoir un produit très pur et en grande quantité, ce procédé n'est pas concurrentiel face au procédé de distillation cryogénique qui devient alors plus intéressant.

1.4. MEMBRANES

Le dernier procédé communément utilisé dans l'industrie pour séparer les gaz de l'air est le procédé membranaire. Cette fois-ci, la caractéristique physique exploitée est la différence de perméation entre l'oxygène et l'azote à travers une membrane. Cette perméation est fonction de la solubilité ainsi que du coefficient de diffusion des molécules au sein du polymère. L'oxygène ayant une plus forte perméation que l'azote, en contact avec la membrane, le flux d'air va peu à peu s'appauvrir en oxygène, enrichissant le débit en azote. La pureté de l'azote varie en fonction des pressions utilisées et de la longueur du circuit membranaire. Un petit schéma expliquant le concept d'un dispositif membranaire est représenté en Figure 4.



Figure 4. Schéma d'un module de production d'azote par procédé membranaire [2].

Afin d'optimiser le procédé, les membranes se trouvent sous la forme de fibres creuses pour maximiser les rapports surfaciques et augmenter le chemin parcouru par le débit gazeux. Une photo représentant cet agglomérat de fibres creuses est présentée en Figure 5.



Figure 5. Photo d'un module membranaire avec des fibres creuses [4].

Encore une fois, les puretés et les débits varient en fonction du dimensionnement de l'installation. Un procédé membranaire peut être conçu pour délivrer de l'azote avec un haut taux de pureté (jusqu'à 99,9 %), mais avec un débit réduit, ou bien de l'azote moins pur (90 %), mais avec un débit pouvant dépasser la tonne par heure.

L'intérêt de cette méthode est d'avoir un coût d'investissement relativement faible et d'être très compacte (ces modules sont par exemple installés dans des avions pour produire une atmosphère inerte dans les réservoirs de carburant). Par rapport aux deux autres procédés, la principale différence est que cela permet de produire de l'azote enrichi, mais que le perméat n'est pas suffisamment enrichi en oxygène pour le valoriser comme coproduit. Il s'agit là d'une méthode utilisée uniquement pour la production d'azote.

Sans avoir plus d'accès sur les coûts des différentes techniques en fonction du débit et de la pureté, les sociétés de fournisseurs de gaz de l'air nous renseignent sur les procédés les plus adaptés en fonction de la plage de pureté et de débit. Ces recommandations sont décrites en Figure 6 et 7.

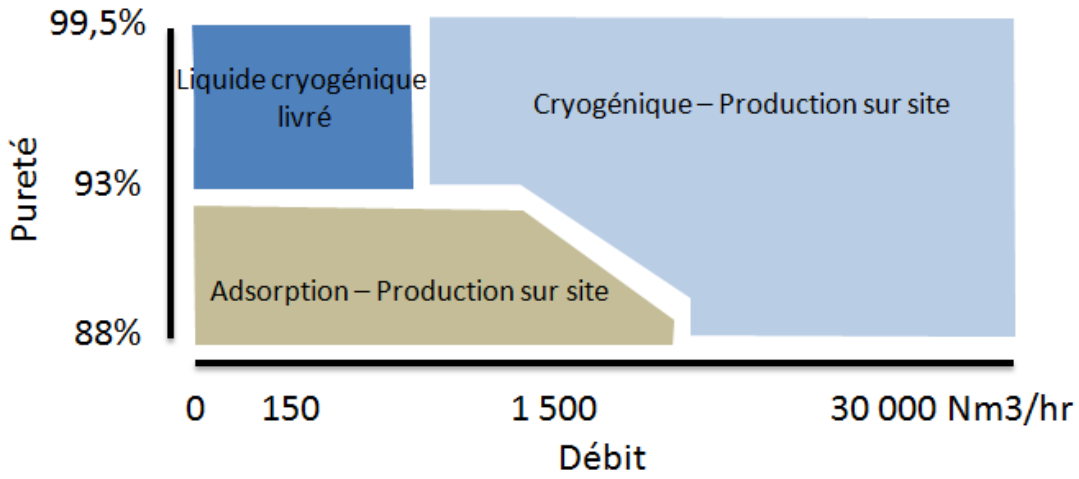


Figure 6. Recommandation de procédés pour la production d'oxygène

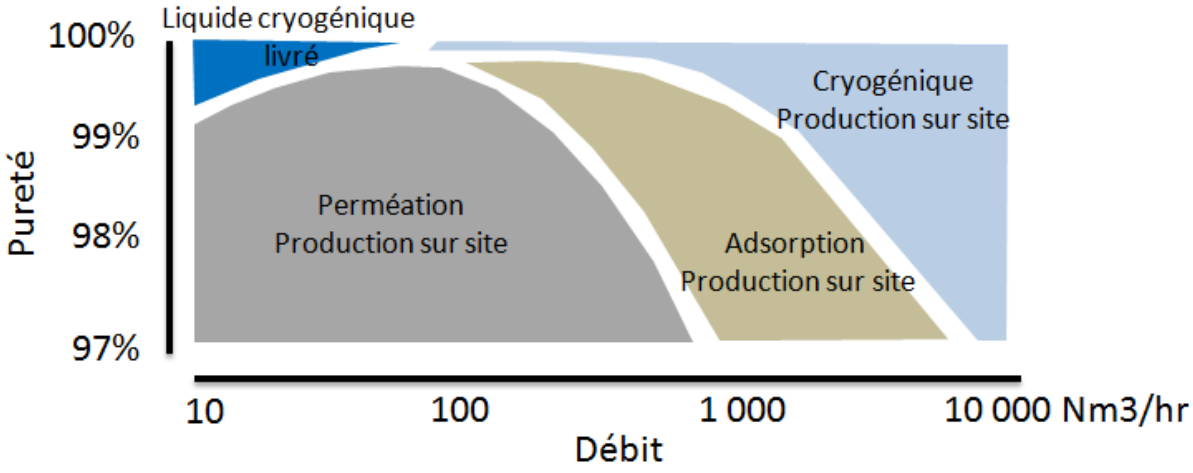


Figure 7. Recommandation de procédés pour la production d'azote

Nous avons regroupé dans le Tableau 2 un résumé des différentes caractéristiques des trois grandes familles de procédés pour la séparation des gaz de l'air. Ces valeurs et commentaires sont issus de documents Air Liquide.

Voies	Cryogénie	Adsorption	Perméation
Produit principal	O_2 et/ou N_2	N_2 ou O_2	N_2
Pureté (mol.%)	O_2 95 → 99,99 N_2 99 → 99,9999	O_2 90 → 93 N_2 95 → 99,9 (ou 99,999 avec une unité de désoxydation H2)	N_2 95 → 99,9
Capacité de production (t/j)	O_2 50-5 000 N_2 6-6 000	O_2 10-150 N_2 1-100	N_2 1-50
Coproduits	Argon liquide ou gazeux	Air enrichi en azote (≅88 % N_2)	Air enrichi en oxygène (35-40 % O_2)
Avantages	■ Coûts d'investissement supplémentaires pour augmenter la pureté modérés ■ Temps de vie de l'équipement élevé ■ Coûts d'investissement moyens et la dépense énergétique pour la production d'une tonne par jour diminuent fortement avec le scale-up ■ Peut produire des gaz ou liquide pour des applications cryogéniques sur site	■ Installation et mise en route rapide ■ Diminution de la production jusqu'à 40 % de la valeur nominale possible	■ Installation et mise en route facile, unité compacte ■ Design modulable pour répondre à la demande de production ■ Réponse quasi instantanée à un changement de la demande
Désavantages	■ Diminution de la production limitée à 60 % de la valeur nominale ■ Longue durée entre l'arrêt et la reprise de l'installation ■ Espace important pour le site et les installations requis ■ Très peu de flexibilité pour changer la capacité et conserver la pureté de l'azote	■ Une pureté supérieure est très chère en investissement et consommation énergétique ■ Les adsorbants doivent être changés régulièrement ■ nombreuses maintenances dues aux changements des vannes pneumatiques ■ Procédé très bruyant ■ Peu de flexibilité pour changer la capacité de production	■ Scale-up relativement linéaire ■ Les fibres creuses doivent régulièrement être changées ■ Une pureté supérieure est très coûteuse en investissement et consommation énergétique

Tableau 2. Comparaison des différents procédés de production d'oxygène et d'azote

1.5. UNE NOUVELLE PISTE POUR SEPARER LES GAZ DE L'AIR

La question posée par Air Liquide au Centre Thermodynamique des Procédés est celle-ci : est-il possible d'exploiter une autre propriété physique des molécules constituant les gaz de l'air afin d'améliorer ou mettre au point un nouveau procédé de séparation ? Cette propriété physique divergente est le magnétisme.

En effet l'oxygène a un comportement paramagnétique alors que l'azote et l'argon ont un comportement diamagnétique. Assez peu d'études ont été réalisées sur les capacités à utiliser cette propriété pour des techniques séparatives des gaz de l'air.

En revanche, la possibilité d'utiliser le champ magnétique pour faciliter la séparation d'éléments est déjà utilisée dans certains cas. Par exemple, la méthode HGMS (High Gradiant Magnetic Separation) permet d'extraire des particules magnétiques en suspension dans un liquide en utilisant un très fort gradient de champ magnétique. Il y a également une méthode de lévitation hydro-magnétique, où la différence de densité est couplée à la différence de susceptibilité magnétique pour identifier et séparer des métaux [5]. Enfin, l'utilisation de MOF (Metallic-Organic Framework) magnétique permet de réaliser l'extraction du palladium dans un liquide [6], comme d'autres métaux lourds [7], permet d'immobiliser des enzymes [8], ou permet encore l'acheminement et la délivrance ciblée d'un médicament [9].

Dans le cas des gaz de l'air, deux études, mandatées par Air Liquide, ont été effectuées sur le sujet de la séparation par fort gradient de champ magnétique de type HGMS. La première a été effectuée par Armines en 2005 [10]. La deuxième, par le Laboratoire Environnement et Mineralurgie de l'Institut National Polytechnique de Lorraine en 2007 [11]. Il y a également eu une campagne d'études au CTP en 2015-2016 pour étudier l'impact du champ magnétique sur les propriétés thermodynamiques d'un mélange oxygène-argon [12] [13]. D'autres éléments dans la littérature traitent de l'utilisation d'un champ magnétique pour séparer l'oxygène du mélange azote-argon, même s'ils restent en nombre restreint. Ils seront abordés au fur et à mesure du développement de la thèse.

1.6. ETUDES HGMS

Les premières études qui ont été réalisées à la demande d'Air Liquide concernaient la possibilité de séparer l'oxygène de l'air grâce à la technologie HGMS. Cette technologie consiste à appliquer localement un très fort gradient de champ magnétique, attirant les molécules paramagnétiques vers les champs intenses. Cette technologie permet de séparer des particules en suspension, mais une taille critique de ces particules (10nm) est requise pour que cela fonctionne. Les études théoriques réalisées à ce sujet reprennent les équations du magnétisme et les différentes théories qui permettent d'évaluer la faisabilité de la séparation de l'oxygène dans l'air. La première étude [10] présente des calculs qui se basent sur un équilibre énergétique et de force entre la force magnétique et la diffusion. Les équations utilisées sont normalement appliquées pour des particules avec une taille suffisante pour définir un rayon hydrodynamique, une viscosité, etc... Ce qui n'était pas le cas dans cette étude. De même les auteurs ont utilisé des valeurs moyennées (la susceptibilité magnétique entre autres) qu'ils ont appliquées à des molécules uniques. Pour ces raisons, le résultat de leur étude théorique reposait sur l'hypothèse forte que ces propriétés macro pouvaient s'appliquer au niveau moléculaire, sans pour autant pouvoir évaluer les limites d'une telle extrapolation. Leur conclusion principale est que la diffusion l'emporte largement sur la force magnétique. Ce qui signifie que d'un point de vue énergétique un tel dispositif n'arriverait pas à séparer l'oxygène de l'azote ou de l'argon.

La deuxième étude [11] reprend à son tour la théorie, mais en se focalisant sur des équations et descriptions moléculaires du phénomène. Ainsi les grandeurs utilisées ne sont plus des moyennes, mais bien les valeurs propres à une molécule. Les auteurs ont évalué l'impact d'un gradient de champ magnétique sur la distribution spatiale de l'oxygène. Là encore l'étude montre que la diffusion a un rôle beaucoup plus important que le champ magnétique, rendant le gradient de concentration d'oxygène aux alentours de l'aimant négligeable. Les auteurs ont en revanche émis une ouverture : la formation éventuelle de cluster d'oxygène. En effet si l'oxygène est capable de former des clusters sous l'effet d'un champ magnétique, les équations applicables ne sont plus tout à fait les mêmes, car la taille apparente de la molécule est modifiée. Un article a mis en évidence que des clusters oxygène-oxygène et oxygène-azote pouvaient se former en fonction de la

concentration d'azote [14]. Ce phénomène pourrait ainsi augmenter l'efficacité du champ magnétique sur la séparation de l'oxygène dans l'air.

1.7. ETUDES DU CTP

Les études menées par le CTP en 2015-2016 ont eu pour but d'évaluer l'impact d'un champ magnétique sur les propriétés thermodynamiques d'un mélange oxygène-argon, [12] [13].

La première étude s'est centrée sur l'évolution de la pression du système en présence de champ et sur l'influence du champ magnétique sur l'équilibre liquide-vapeur du système. Le choix de l'appareillage, des sondes, des méthodes d'échantillonnage, etc, a représenté une bonne partie du travail. En effet, les champs magnétiques intenses peuvent perturber les systèmes de mesure. Une analyse bibliographique et des tests ont ainsi permis de faire une sélection du matériel à privilégier. Une fois le montage expérimental réalisé, la première campagne de mesures s'est focalisée sur l'étude de la variation de la pression en présence d'un champ magnétique. L'objectif initial était d'appliquer un champ magnétique homogène à l'aide d'un aimant supraconducteur. Mais au vu des résultats il semble que le champ magnétique n'était pas homogène dans la cellule et qu'il y avait un gradient. Ce gradient a eu pour conséquence une évolution de la pression du système en fonction du champ magnétique, il s'agit de la pression magnétique. Cette mesure de pression magnétique est une des techniques pour mesurer la susceptibilité magnétique de l'oxygène [15]. Cette expérience a donc été utile pour mesurer la susceptibilité magnétique de l'oxygène. La valeur mesurée à 77 K est de: $3{,}982 * 10^{-3}$ et elle est cohérente avec les valeurs de la littérature : $4{,}0 * 10^{-3}$ [16] [17].

La deuxième étude avait pour but d'évaluer l'évolution de l'équilibre de phase d'un système 80 % oxygène-20% argon avec un champ magnétique. Les points obtenus pour différents champs magnétiques et sans champ magnétique présentent des déviations inférieures aux déviations dues à l'incertitude expérimentale. Donc aucun effet du champ magnétique sur l'équilibre des phases n'a été observé.

1.8. METHODOLOGIE ET PLAN DE LA THESE

La stratégie mise en place pour ce sujet de thèse a été impactée par deux points majeurs. Le premier est l'intérêt industriel sous-jacent. Bien que l'objectif de la thèse ne soit pas de concevoir directement un procédé industriel, la réflexion s'est tournée en premier vers les procédés existants (comme la distillation cryogénique) afin de déterminer la capacité d'améliorer ces procédés avec un champ magnétique. De plus, d'un point de vue industriel, la mise en place d'un champ magnétique au sein d'un procédé de production de masse doit se limiter à des aimants permanents ou à la limite à des électroaimants produisant un champ magnétique de l'ordre du Tesla. Les différents raisonnements théoriques et conceptions d'appareillages se sont donc limités à cette intensité magnétique. L'exploration des phénomènes sous l'effet d'un champ intense (10 Tesla) n'a donc pas été étudiée.

Le deuxième élément déterminant pour notre méthodologie est que le sujet est très peu étudié en littérature. Ils existent assez peu d'articles traitant de l'impact d'un champ magnétique sur la séparabilité des gaz de l'air, et certains se sont même avérés erronés. De ce fait, nous avons basé les différentes approches et la réalisation des prototypes sur un même schéma. À la suite d'un élément découvert dans la littérature, nous nous sommes penchés sur la théorie et la crédibilité des phénomènes que les auteurs ont pu mettre en évidence. À partir de là, nous avons développé une théorie que nous avons cherché à valider par l'expérience. Le logiciel COMSOL nous a permis de concevoir d'un point de vue théorique le design des expériences. Après des discussions avec les membres de l'atelier sur la faisabilité des dispositifs et des ajustements à prévoir, ils ont produit nos différents prototypes. Puis nous avons analysé les résultats des expériences afin d'adapter le dispositif pour pallier certaines lacunes ou alors de privilégier un autre axe de recherche.

Cette approche a eu pour conséquence de balayer un grand nombre de manières d'appliquer un champ magnétique à un procédé de séparation. Notre stratégie nous a poussés à multiplier les approches et les prototypes pour déceler un phénomène prometteur afin de nous focaliser sur celui-ci. En revanche, l'inconvénient majeur de cette approche est le manque de « contrôle » et « rigueur » sur certains dispositifs. Tous les paramètres physiques n'ont pas été parfaitement contrôlés et étudiés. Il est donc possible qu'en suivant cette stratégie, nous soyons passés à côté d'un phénomène.

La structure de ce manuscrit reprend les grands axes de recherche. Mais tout d'abord nous avons présenté les éléments indispensables pour la compréhension des phénomènes magnétiques dans le Chapitre 2. Dans cette partie, les différentes propriétés magnétiques et les équations décrivant les phénomènes physiques ont été présentées. Ensuite nous avons confronté les résultats théoriques d'une approche thermodynamique trouvés dans la littérature avec nos propres développements théoriques dans le Chapitre 3. Le Chapitre 4 est consacré aux différents moyens expérimentaux utilisés dans les nombreux prototypes réalisés. Le Chapitre 5 est dédié à l'étude de l'impact d'un champ magnétique sur un écoulement d'air. La présence d'oxygène dans la composition du fluide (liquide, ou vapeur) va perturber l'écoulement, mais la question que l'on cherche à résoudre est : cela permet-il de séparer l'oxygène de l'azote-argon ? Et enfin dans le Chapitre 6, nous nous intéressons à la possibilité d'inclure des nanoparticules magnétiques dans notre système. Cet ajout modifie la manière d'appliquer le champ magnétique, et ouvre également la porte à d'autres procédés encore non étudiés jusque-là.

2. THEORIE MAGNETIQUE

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les différents aspects théoriques sur le magnétisme qui sont utiles dans la compréhension des phénomènes mis en jeu dans ce sujet de thèse.

2.1. THEORIE DE MAXWELL

La base de l'électromagnétisme a été établie par Maxwell. Son système de quatre équations permet de décrire complètement l'évolution du champ magnétique dans le temps et l'espace.

L'équation de Gauss :

$$\boldsymbol{\nabla \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}} \tag{1}$$

L'équation de Gauss magnétique :

$$\boldsymbol{\nabla \vec{B} = 0} \tag{2}$$

L'équation Maxwell-Faraday :

$$\boldsymbol{\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}} \tag{3}$$

La loi d'Ampère :

$$\boldsymbol{\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 (\vec{J} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t})} \tag{4}$$

Avec :

$\vec{\boldsymbol{E}}$: Champ électrique $[V.m^{-1}]$

$\boldsymbol{\rho}$: Densité de charge $[C.m^{-3}]$

$\boldsymbol{\epsilon_0}$: Permittivité du vide $= 8.854 * 10^{-12}$ $[m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2]$

$\vec{\boldsymbol{B}}$: Champ magnétique $[T]$

$\boldsymbol{\mu_0}$: Perméabilité du vide $= 1.256 * 10^{-6}$ $[kg.m.s^{-2}.A^{-2}]$

$\vec{\boldsymbol{J}}$: Densité de courant $[A.m^{-2}]$

2.2. PARAMAGNETISME ET DIAMAGNETISME

Lorsqu'une molécule est soumise à un champ magnétique, son nuage électronique va être perturbé (cf. équation (4)), ce qui va induire une réponse de la part de la molécule à ce champ magnétique. Deux cas de figure sont possibles : soit la répartition des électrons dans les niveaux quantiques est « symétrique », soit elle présente une « asymétrie ».

Dans le premier cas, la molécule ne présente pas de moment magnétique permanent. Lorsque la molécule est soumise à un champ magnétique, celui-ci va avoir pour effet de créer un « contre courant » des électrons qui produit un champ magnétique opposé à celui qui est appliqué. La molécule est alors diamagnétique (c'est le cas de l'azote et de l'argon).

Dans le deuxième cas (répartition asymétrique des électrons), la molécule possède un moment magnétique permanent, dont l'orientation évolue de manière continue dans le temps avec une moyenne nulle. Par conséquent, nous ne pouvons pas mesurer son propre champ magnétique à l'échelle macroscopique. En revanche sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, ces moments magnétiques vont avoir tendance à s'aligner suivant le champ extérieur, rendant ainsi la moyenne de ce moment magnétique non nulle. Cela a pour conséquence la création d'un champ magnétique dans le même sens que le champ

magnétique appliqué. C'est le comportement d'une molécule paramagnétique (comme l'oxygène et son état triplet des électrons).

Le phénomène diamagnétique est un phénomène qui est près de 1000 fois moins important que l'effet paramagnétique. Par la suite, nous ne considérerons comme effet du champ magnétique que l'effet sur l'oxygène, négligeant ainsi l'effet sur l'azote et l'argon.

Une représentation de la distribution du moment magnétique d'une molécule paramagnétique avec et sans champ magnétique est représentée en Figure 8.

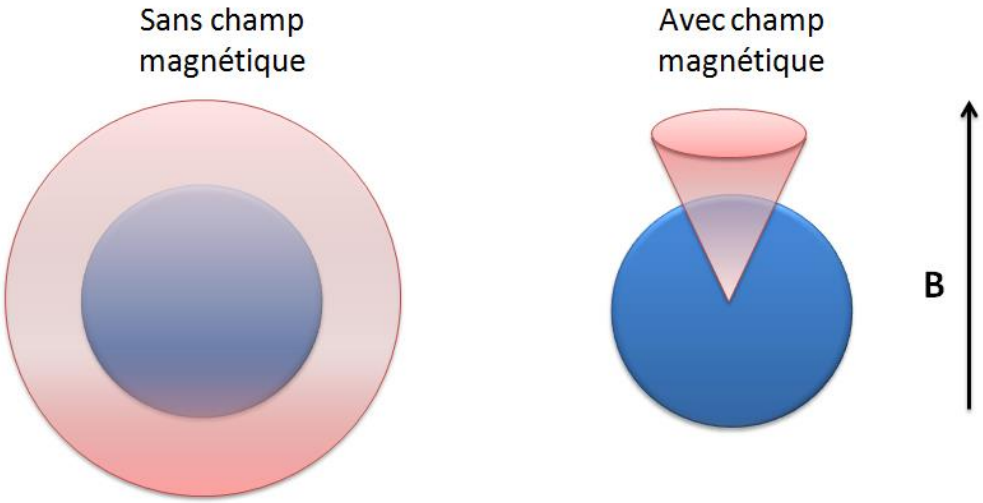


Figure 8. Représentation de la distribution du champ magnétique d'une molécule paramagnétique (en bleu) avec et sans champ magnétique. En rouge, la surface d'équiprobabilité de la direction du moment magnétique.

L'aimantation induite par un champ magnétique extérieur peut être décrite comme ceci :

$$\overrightarrow{\boldsymbol{M}} = \boldsymbol{\chi}\overrightarrow{\boldsymbol{H}} \tag{5}$$

$\overrightarrow{\boldsymbol{M}}$: Aimantation $[A.m^{-1}]$

$\overrightarrow{\boldsymbol{H}}$: Champ Magnétique $[A.m^{-1}]$

$\boldsymbol{\chi}$: Susceptibilité magnétique $[\emptyset]$

Cette susceptibilité magnétique est, en réalité, une valeur qui représente une statistique : l'efficacité qu'a le champ extérieur d'ordonner les moments magnétiques moléculaires $\overrightarrow{\boldsymbol{m}}$ en luttant contre le désordre (l'agitation thermique). Cette grandeur n'est donc pas une constante, elle dépend de la température (agitation thermique).

Une première expression de cette susceptibilité est décrite ci-dessous, il s'agit de la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{6}$$

$\boldsymbol{\chi}$: Susceptibilité magnétique [∅]

$\boldsymbol{C}$: Constante de Curie [K]

$\boldsymbol{T}$: Température [K]

La constante de Curie dépend uniquement des caractéristiques quantiques de la molécule considérée ainsi que de la densité moléculaire. Sa valeur peut être calculée avec cette description [18]:

$$C = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{3k_B} N_m g^2 J(J+1) \tag{7}$$

$\boldsymbol{\mu_0}$: Perméabilité du vide $= 1.256 * 10^{-6}$ [$kg.m.s^{-2}.A^{-2}$]

$\boldsymbol{\mu_B}$: Magnéton de Bohr $= 9.27 * 10^{-24}$ [$A.m^2$]

$\boldsymbol{J}$: Nombre quantique du moment angulaire total = 1 pour l'oxygène [∅] [18]

$\boldsymbol{k_B}$: Constante de Boltzmann $= 1.380 * 10^{-23}$ [$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$]

$\boldsymbol{N_m}$: Nombre de particules magnétiques par unité de volume [m^{-3}]

$\boldsymbol{g}$: Facteur de Lande = 2 pour l'oxygène [∅] [18]

Cette description de la susceptibilité est imparfaite, elle décrit bien l'évolution de la susceptibilité pour des éléments purement paramagnétiques ou alors loin de la température de Curie $\boldsymbol{T_C}$ mais lorsque l'on se rapproche de la température de Curie, il faut

faire une nouvelle différenciation entre comportement ferromagnétique et antiferromagnétique.

2.3. FERROMAGNETISME ET ANTIFERROMAGNETISME

Lorsque l'on refroidit suffisamment un matériau, on va pouvoir réussir à figer les moments magnétiques dans la durée. C'est le phénomène qui permet l'existence des aimants permanents. Lorsque l'on plonge un matériau paramagnétique dans un champ magnétique et que sa température est en dessous de sa température de Curie, le champ magnétique induit dans le matériau est conservé même lorsque l'on supprime le champ extérieur. En revanche si on le réchauffe au-dessus de sa température de Curie, il reperd toute son organisation et perd son champ induit. Mais il y a deux catégories d'organisation différentes. La première, la plus intuitive, est le comportement ferromagnétique. C'est celle pour laquelle tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction (celle du champ extérieur initial), créant ainsi un aimant permanent, c'est le cas des ferrites ou de l'alliage néodyme/fer/bore. En dessous de la température de Curie il ne fait plus sens de parler de susceptibilité magnétique, le champ magnétique est constant et est égal à son champ de saturation. Cette correction aux alentours de la température de Curie $\boldsymbol{T_C}$ se traduit par l'équation de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \tag{8}$$

L'autre configuration moins intuitive est celle de l'antiferromagnétisme, c'est le cas de $\boldsymbol{FeCl_2}$, de $\boldsymbol{FeO}$, ou bien encore du $\boldsymbol{Cr}$. Il s'agit d'une organisation alternée. Une couche de molécules présente un moment magnétique avec une direction donnée, et la couche de molécules voisines présente un moment magnétique avec une direction opposée. Localement, il y a donc une organisation bien définie, mais à l'échelle macroscopique cela se traduit par un champ magnétique nul. Dans ce cas, sous la température de Curie la susceptibilité magnétique tend vers 0.

Une deuxième température est introduite : $\boldsymbol{\theta_N}$, la température de Néel. Cette température permet de décrire le comportement de la susceptibilité magnétique au-dessus de la température de Curie, avant la décroissance du champ magnétique dû à l'organisation des moments magnétiques. L'équation de Néel s'écrit ainsi :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_N} \tag{9}$$

L'oxygène solide comme liquide possède un comportement antiferromagnétique [19], c'est donc cette équation qui doit être utilisée si l'on souhaite calculer l'évolution de la susceptibilité magnétique. La valeur de la température de Néel de l'oxygène liquide a été trouvée dans la littérature : $\theta_N = 40.6\ K$ [16]. Dans le cas de l'oxygène gazeux, n'ayant pas de structure de la matière, il ne peut pas y avoir de comportement ferro ou antiferromagnétique : il s'agit d'un élément purement paramagnétique et il faudra donc utiliser l'équation de Curie. Une représentation de l'organisation des moments magnétiques dans le cas de matériau ferro et antiferromagnétique est représenté en Figure 9.

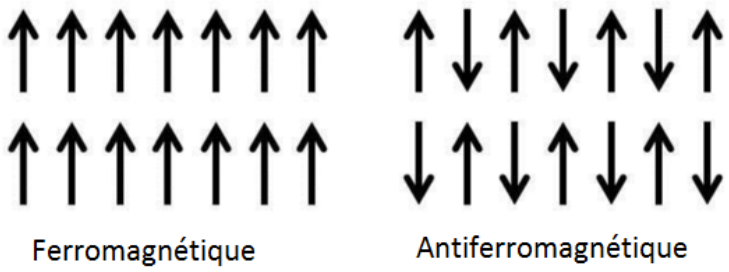


Figure 9. Organisation des moments magnétiques suivant la nature du matériau

L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et du comportement magnétique du matériau est représentée en Figure 10.

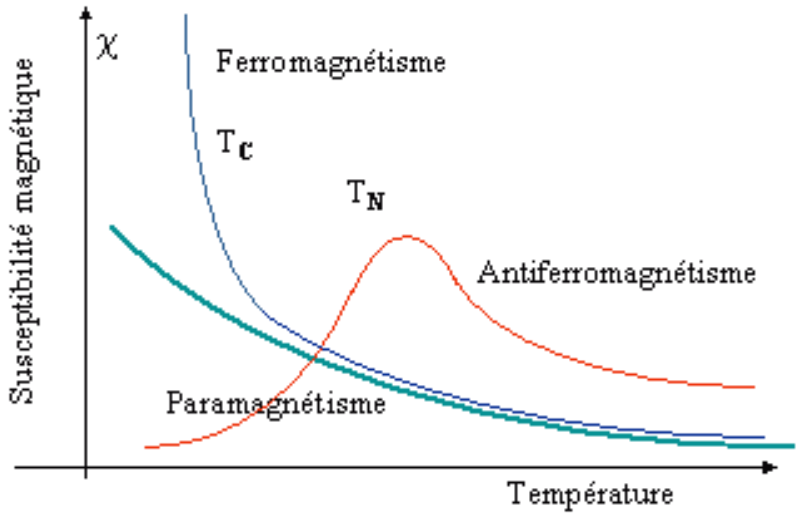


Figure 10. Évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et de la propriété magnétique du matériau.

2.4. FORCE, COUPLE, ENERGIE MAGNETIQUE

Lorsqu'un moment magnétique $\overrightarrow{\boldsymbol{m}}$ est soumis à un champ magnétique extérieur $\overrightarrow{\boldsymbol{B}}$ il subit un couple $\vec{\boldsymbol{\tau}}$ et une force $\overrightarrow{\mathbf{F_m}}$.

Le couple est défini par :

$$\vec{\boldsymbol{\tau}} = \overrightarrow{\boldsymbol{m}} \times \overrightarrow{\boldsymbol{B}} \tag{10}$$

$\vec{\boldsymbol{\tau}}$: Couple magnétique $[N.m]$

$\overrightarrow{\boldsymbol{m}}$: Moment magnétique $[A.m^2]$

$\overrightarrow{\boldsymbol{B}}$: Champ magnétique $[T]$

La force est définie par :

$$\overrightarrow{\boldsymbol{F_m}} = \boldsymbol{\nabla}(\overrightarrow{\boldsymbol{m}} \cdot \overrightarrow{\boldsymbol{B}}) \tag{11}$$

$\overrightarrow{\boldsymbol{F_m}}$: Force magnétique $[N]$

On peut définir une énergie potentielle magnétique qui dérive de la force :

$$\boldsymbol{E_m} = -\overrightarrow{\boldsymbol{m}} \cdot \overrightarrow{\boldsymbol{B}} \tag{12}$$

$\boldsymbol{E_m}$: Energie potentielle magnétique $[J]$

En utilisant l'aimantation $\overrightarrow{\boldsymbol{M}}$ on peut exprimer l'énergie magnétique volumique. On obtient ainsi :

$$\boldsymbol{E_{m,V}} = -\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\frac{\boldsymbol{\chi B^2}}{\boldsymbol{\mu_0}} \tag{13}$$

$\boldsymbol{E_{m,V}}$: Energie potentielle magnétique volumique $[J.m^{-3}]$

Et la force volumique :

$$\vec{F}_{m,V} = \frac{\chi B \vec{\nabla} B}{\mu_0} \tag{14}$$

$\vec{F}_{m,V}$: Force magnétique volumique $[N.m^{-3}]$

2.5. DESCRIPTION DU CHAMP MAGNETIQUE

Pour pouvoir modéliser et quantifier certains phénomènes, il est nécessaire d'obtenir une cartographie du champ magnétique dans nos dispositifs expérimentaux. Nous nous sommes donc intéressés à la description des champs magnétiques produits par des aimants permanents et d'électroaimants.

2.5.1. AIMANTS PERMANENTS

Un aimant permanent est un matériau ferromagnétique dont la température est en dessous de sa température de Curie. Si l'on chauffe notre aimant permanent au-dessus de cette température, alors il va perdre toute aimantation et sa fonction propre. Plusieurs matériaux sont classiquement utilisés pour fabriquer des aimants permanents en fonction de leur utilisation. Les moins chers sont les ferrites, dont la température de Curie se situe aux alentours des 300°C, les alliages Samarium-Cobalt permettent eux de travailler à plus haute température jusqu'à 800°C, et enfin les plus puissants sont les alliages Néodyme-Fer-Bore.

Pour qualifier les caractéristiques d'un aimant permanent en plus de sa température de Curie, il est nécessaire de définir son champ rémanent et son champ coercitif. Ces grandeurs sont obtenues à partir du cycle d'hystérésis d'aimantation. Un exemple schématique de ce cycle est représenté en Figure 11.

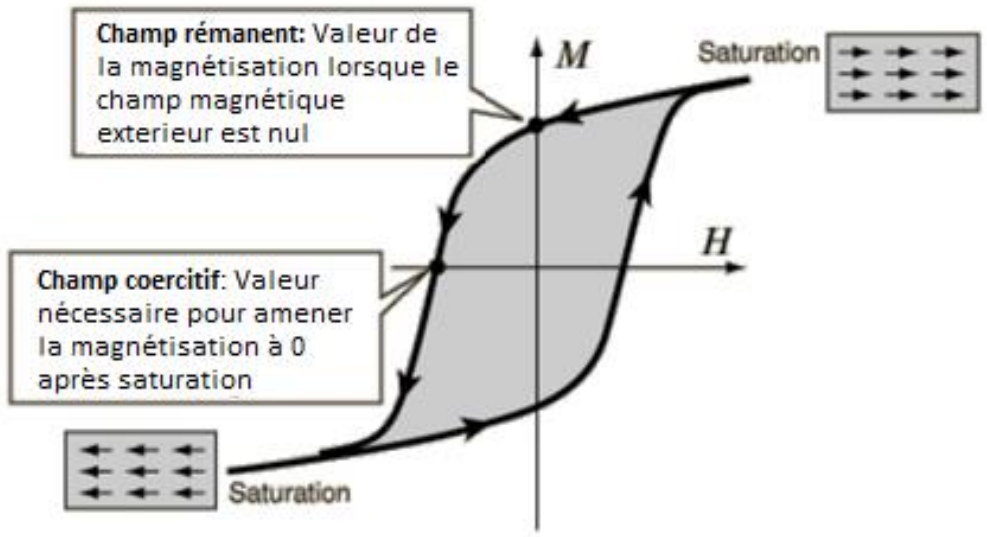


Figure 11. Hystérésis magnétique d'un élément ferromagnétique

Le champ rémanent correspond à l'aimantation du matériau lorsqu'il n'est plus soumis à aucun champ magnétique extérieur. Le champ coercitif correspond au champ magnétique extérieur qu'il faut appliquer pour renverser l'aimantation de l'aimant permanent. L'intensité du champ magnétique produit par un aimant permanent est donc directement liée à son champ rémanent, tandis que sa stabilité est reliée à son champ coercitif. À titre d'exemple, les aimants néodymes ont un champ rémanent de 1,3 T et un champ coercitif de 1,2 T.

La description du champ magnétique produit par aimant permanent nécessite de résoudre les équations de Maxwell Boltzmann en considérant le champ magnétique produit par les moments magnétiques de notre aimant. Deux solutions s'offrent à nous. Si une description sommaire du champ produit est requise, il existe des formules pour quantifier le champ magnétique d'un aimant permanent avec une géométrie simple suivant un axe de symétrie. Sinon, il est nécessaire d'avoir recours à des logiciels de simulations numériques pour obtenir une description plus complète et précise dans tout l'espace.

Supermagnete, un fournisseur d'aimant permanent, met à disposition sur son site internet différentes équations pour calculer l'évolution du champ magnétique.

Pour un aimant parallélépipédique :

$$\boldsymbol{B = \frac{B_r}{\pi}\left(arctan\left(\frac{LW}{2z\sqrt{4z^2 + L^2 + W^2}}\right) - arctan\left(\frac{LW}{2(H+z)\sqrt{4(H+z)^2 + L^2 + W^2}}\right)\right)} \quad (15)$$

Avec :

- $\boldsymbol{B_r}$: Champ rémanent $[T]$

- $\boldsymbol{z}$: Distance de la surface du pôle sur l'axe de symétrie $[m]$

- $\boldsymbol{L}$: Longueur du parallélépipède $[m]$

- $\boldsymbol{W}$: Largeur du parallélépipède $[m]$

- $\boldsymbol{H}$: Hauteur du parallélépipède $[m]$

Pour un aimant cylindrique :

$$\boldsymbol{B = \frac{B_r}{\pi}\left(\frac{H+z}{\sqrt{R^2 + (H+z)^2}} - \frac{z}{\sqrt{R^2 + z^2}}\right)} \quad (16)$$

Avec :

- $\boldsymbol{B_r}$: Champ rémanent $[T]$

- $\boldsymbol{z}$: Distance de la surface du pôle sur l'axe de symétrie $[m]$

- $\boldsymbol{H}$: Hauteur du cylindre $[m]$

- $\boldsymbol{R}$: Rayon du cylindre $[m]$

Pour un aimant en forme d'anneau, il suffit simplement de prendre l'équation (16) en utilisant le rayon extérieur, et de retrancher cette même équation en utilisant le rayon intérieur.

Si l'on souhaite obtenir une cartographie dans les 3 dimensions de l'espace, il est nécessaire de faire appel à des logiciels de calculs numériques. Plusieurs logiciels existent, dans le cadre de ma thèse nous avons décidé d'utiliser le logiciel COMSOL. Celui-ci permet de définir une géométrie 3D et d'inclure différents phénomènes

physiques pour la simulation en fonction des modules achetés. Un exemple de simulation est présenté en Figure 12.

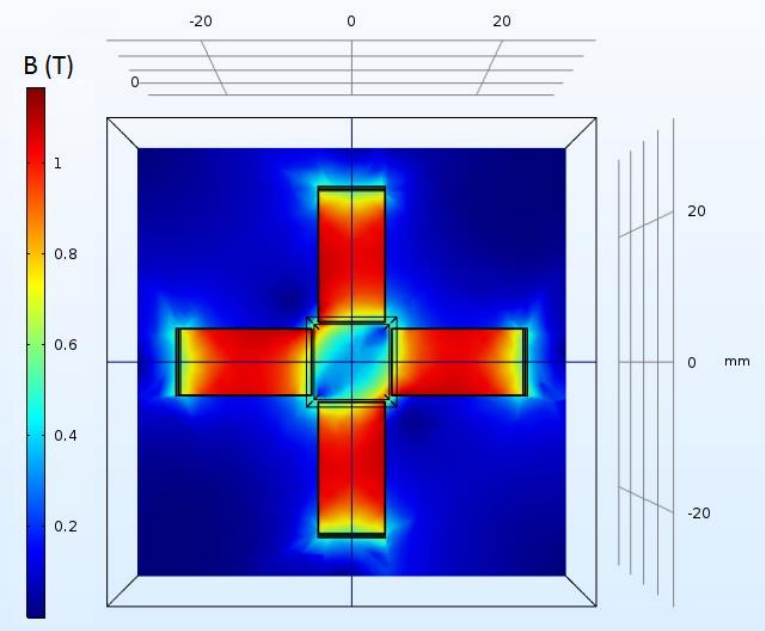


Figure 12. Résultat de simulation COMSOL pour la répartition du champ magnétique produit par des aimants permanents

2.5.2. ELECTROAIMANT

La deuxième option pour appliquer un champ magnétique est d'avoir recours à un électroaimant. Celui-ci est constitué d'une bobine et éventuellement d'un noyau ferromagnétique doux. En effet d'après les lois de Maxwell, une spire traversée par un courant produit un champ magnétique. La présence d'un noyau ferromagnétique doux permet de canaliser et renforcer l'intensité du champ magnétique produit. Le champ magnétique produit par une spire de courant sur son axe peut être exprimé littéralement comme ceci :

$$\boldsymbol{B(x) = \mu_0 i \frac{R^2}{2(\sqrt{R^2 + x^2})^3}} \quad (17)$$

Avec :

- $\boldsymbol{i}$ l'intensité du courant $[A]$

- $\boldsymbol{R}$ le rayon de la spire $[m]$

- $\boldsymbol{x}$ la distance du centre de la spire $[m]$

En considérant une bobine comme une superposition de $\boldsymbol{N}$ spires de diamètre D uniformément réparties sur une longueur $\boldsymbol{l}$, on peut en déduire l'expression du champ magnétique suivant l'axe de symétrie comme :

$$\boldsymbol{B(x)} = \frac{\boldsymbol{\mu_0 N i}}{\boldsymbol{l}}\left(\frac{\boldsymbol{l + 2x}}{\boldsymbol{2\sqrt{(l + 2x)^2 + D^2}}} + \frac{\boldsymbol{l - 2x}}{\boldsymbol{2\sqrt{(l - 2x)^2 + D^2}}}\right) \quad (18)$$

Pour augmenter l'intensité du champ magnétique produit par une bobine il y a trois leviers. Augmenter l'intensité du courant qui la traverse, mais cela engendre un plus grand dégagement de chaleur. Augmenter le nombre de spires par unité de longueur, ce qui revient à utiliser du câble plus fin et sur une plus grande longueur. Cela augmente sensiblement la résistance de la bobine ce qui aura aussi des conséquences sur le dégagement de chaleur. Et enfin, placer un noyau ferromagnétique doux. L'effet de ce noyau est de canaliser les lignes de champs et les intensifier. Cela se traduit directement dans l'équation (18) en remplaçant la permittivité du vide par celle du matériau ferromagnétique utilisé.

À l'aide du logiciel de simulation numérique, il est également possible de dresser une cartographie en trois dimensions du champ magnétique produit par une bobine. Un exemple est présenté en Figure 13.

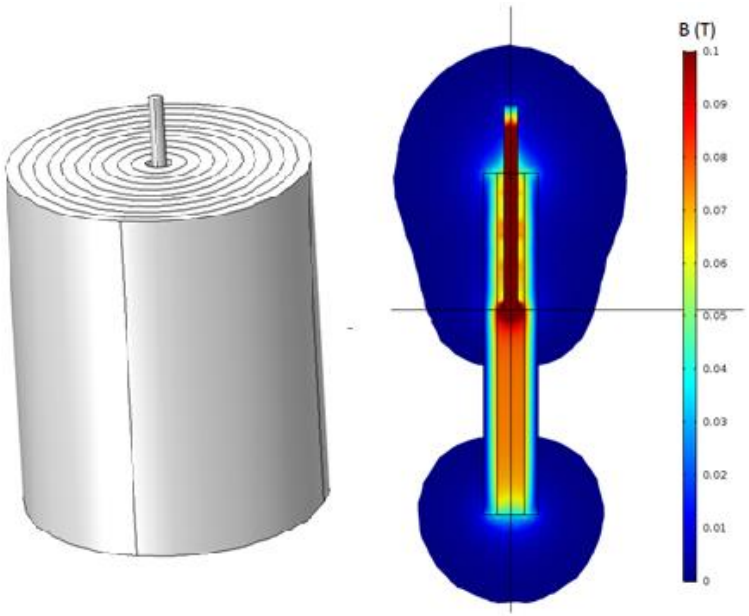


Figure 13. Résultat de simulation COMSOL pour la répartition du champ magnétique produit par un électroaimant

Avec ces bases sur le magnétisme et le comportement magnétique de notre molécule d'oxygène, il est possible d'étudier théoriquement l'impact du champ magnétique sur la thermodynamique. L'étude de la bibliographie sur la thermodynamique en présence de champ magnétique, et les développements théoriques sont décrits dans le chapitre suivant.

3. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents éléments théoriques permettant d'inclure l'effet du magnétisme sur les propriétés thermodynamiques d'un système incluant un fluide paramagnétique. Dans un premier temps, nous nous sommes contentés de faire l'état de l'art et de reprendre les développements théoriques trouvés en littérature. Puis nous avons proposé nos propres développements et approches théoriques sur des questions de thermodynamique en présence de champ magnétique. Tout d'abord, cette étude expose l'effet d'un champ magnétique homogène, avant de s'intéresser à un champ magnétique inhomogène. L'étude d'un champ variable dans le temps n'est pas effectuée, seul l'équilibre est étudié dans ce chapitre, donc la notion de temporalité n'est pas détaillée. La présence de particules chargées n'est pas non plus prise en compte, car notre système d'étude oxygène+azote/argon n'en comporte pas. Mais il est important de noter que pour un système différent avec des charges électriques, d'autres interactions (Force de Lorentz) sont à prendre en compte.

3.1. ETAT DE L'ART SUR L'IMPACT D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE L'OXYGENE

Il existe plusieurs études sur l'influence du champ magnétique sur différentes caractéristiques de l'oxygène, comme sa densité [20] (augmentation du volume molaire de 0,022 % à 8T [21]), sa température d'ébullition [22], sa conductivité thermique [23], les transferts de chaleurs [24], ou sa tension de surface [25] [26]. Mais ces études ne donnent aucun élément qui pourrait être utile pour une séparation des gaz de l'air. Une thèse [27] a présenté des calculs théoriques ainsi que des mesures d'équilibre de phase pour un mélange azote+oxygène en présence d'un champ magnétique. Les résultats sont très prometteurs et nous ont encouragés à nous intéresser à ce sujet. L'auteur présente une courbe de volatilité de l'azote grandement impactée par le champ magnétique ce qui permettrait de modifier significativement l'équilibre des phases. Malheureusement, l'absence d'autres travaux similaires a empêché une validation de tels résultats. Nous avons pu exprimer des doutes sur ces résultats et une étude approfondie de leur développement théorique a été réalisée et sera présentée dans ce chapitre. D'autres

auteurs ont étudié l'influence d'un champ magnétique sur la pression de saturation de l'oxygène [28] [29] [30]. Nous exposons leur développement et leurs résultats expérimentaux dans la section 3.2.1.

3.2. EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE HOMOGENE

Dans un champ magnétique homogène, la force magnétique est nulle. En revanche, il y a augmentation du niveau énergétique du système. Cela se traduit par un décalage de différentes propriétés thermodynamique aussi bien pour l'oxygène pur que pour un mélange. Nous allons d'abord présenter les impacts sur les propriétés de l'oxygène pur, puis sur un mélange oxygène+azote/argon.

3.2.1. IMPACT SUR LES PROPRIETES DE L'OXYGENE PUR

L'élévation du niveau énergétique est notamment perceptible au niveau de la pression. En effet, cela va modifier la pression de vapeur saturante. Pour déterminer cette variation de pression, pour de l'oxygène pur, Zimmels [29] propose un développement théorique en partant de l'expression de l'énergie de Gibbs modifiée en ajoutant un terme magnétique. Ce développement est repris ci-dessous.

La variation de l'énergie de Gibbs en présence d'un champ magnétique B peut être exprimée comme ceci [29]:

$$\boldsymbol{dG = VdP - SdT - MdB} \tag{19}$$

À l'équilibre il y a égalité de l'énergie de Gibbs en phase liquide et vapeur :

$$\boldsymbol{dG_v = dG_l} \tag{20}$$

Ce qui donne en combinant les deux équations :

$$\boldsymbol{(V_l - V_v)dP - (S_l - S_v)dT - (M_l - M_v)dB = 0} \tag{21}$$

Comme le champ magnétique ne dépend pas de la température, le développement de l'équation (21) donne l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_v - S_l)}{(V_v - V_l)} \tag{22}$$

En négligeant le volume de la phase liquide (V_l) par rapport au volume de la phase vapeur (V_v) et en considérant un comportement de gaz parfait pour la phase vapeur, il est possible d'écrire :

$$(V_v - V_l) \sim V_v \sim \frac{RT}{P} \tag{23}$$

On obtient ainsi :

$$\frac{dP_B}{dT} = \frac{P_B}{RT^2}(S_l - S_v)T = \frac{P_B}{RT^2}\Delta\lambda_B \tag{24}$$

Avec P_B la pression de vapeur saturante en présence de champ magnétique et $\Delta\lambda_B$ la chaleur de vaporisation en présence de champ magnétique.

En intégrant, on obtient :

$$ln(P_B) = -\frac{\Delta\lambda_B}{RT} + K \tag{25}$$

Avec **K** une constante d'intégration.

À pression et température constante, on peut également écrire :

$$dG = dH - TdS \tag{26}$$

En combinant cette équation avec l'équation (19), on obtient :

$$TdS = \frac{\chi B dB}{\mu_0} \tag{27}$$

Pour calculer la susceptibilité magnétique, la phase vapeur est considérée comme paramagnétique pure et la phase liquide comme antiferromagnétique, comme décrite dans la section précédente.

En utilisant les équations (6) et (9) pour exprimer les susceptibilités magnétiques, on obtient alors :

$$\Delta\lambda_B = \Delta\lambda_0 - \frac{T}{\mu_0}\left(C_v - \frac{C_l}{1+\frac{\theta}{T}}\right)\frac{B^2}{2T^2} \tag{28}$$

Avec $\Delta\lambda_0$ la chaleur de vaporisation en l'absence de champ magnétique.

En combinant l'équation (25) et (28) on peut exprimer la fluctuation de la pression de vapeur avec le champ magnétique :

$$ln(P_B) = ln(P_0) + \left(C_v - \frac{C_l}{1+\frac{\theta}{T}}\right)\frac{B^2}{2\mu_0 RT^2} \tag{29}$$

Avec P_0 la pression saturante en l'absence de champ magnétique.

Un tableau avec différentes valeurs de la pression de vapeur de l'oxygène calculées par Meachin et Biddulph [30] pour différents champs magnétiques à différentes températures est reporté ci-dessous.

Table 2. Vapour pressure of oxygen (mm Hg) as a function of T and B_0*

T, K	B_0 = 0	B_0 = 2	B_0 = 4	B_0 = 6	B_0 = 8	B_0 = 10	B_0 = 12
78	176.92	176.94	177.02	177.14	177.32	177.54	177.82
80	231.66	231.69	231.78	231.94	232.16	232.44	232.78
82	299.37	299.41	299.52	299.71	299.98	300.33	300.75
84	382.17	382.22	382.36	382.60	382.92	383.35	383.87
86	482.37	482.43	482.60	482.88	483.28	483.79	484.42
88	602.43	602.50	602.71	603.05	603.52	604.13	604.88
90	744.98	745.06	745.30	745.71	746.27	747.00	747.89

Tableau 3. Pression saturante de l'oxygène pour différentes températures et champs magnétiques [30]

Cette variation de pression saturante est relativement faible. Pour des champs magnétiques de l'ordre de grandeur du Tesla (ordre de grandeur d'un aimant permanent en néodyme), la fluctuation est de l'ordre du mbar.

Nishigaki a effectué des mesures pour comparer ce modèle théorique avec des valeurs expérimentales. Ces données ont été trouvées dans l'article de Nishigaki [28]. Ces résultats sont présentés en Figure 14.

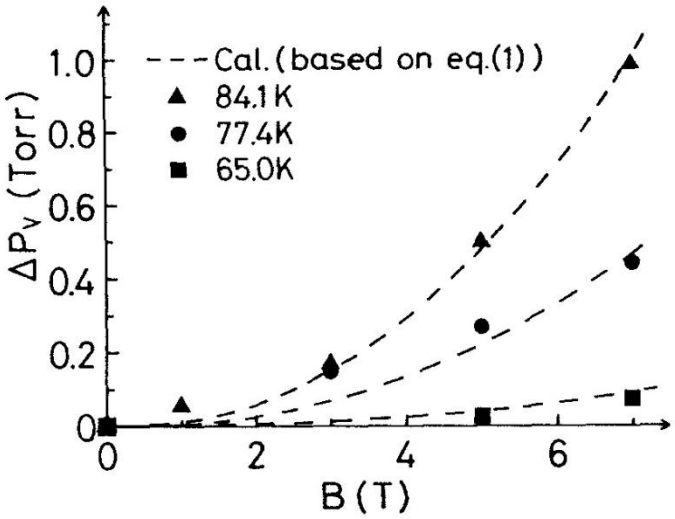


Figure 14. Élévation de la pression saturante de l'oxygène en fonction du champ magnétique (1 Torr = 1,33 mbar). La courbe théorique se base sur l'équation (29) [28]

Les données expérimentales sont assez proches du modèle, équation (29), et confirment que l'ordre de grandeur de la variation de la pression saturante de l'oxygène avec un champ magnétique est très faible.

En revanche, ce développement ne me semble pas correct. L'équation (20) ne traduit pas l'équilibre, et l'intégration des susceptibilités magnétiques liquide et gazeuse à l'équation (28) ainsi que leur calcul numérique ne concordent pas. Nous avons donc étudié une autre approche pour calculer l'influence du champ magnétique sur la pression saturante de l'oxygène.

En partant de la formule de Clapeyron :

$$\frac{\boldsymbol{dP_{l\to v}}}{\boldsymbol{dT}} = \frac{\boldsymbol{\Delta H_{l\to v}}}{\boldsymbol{T\Delta V_{l\to v}}} \qquad (30)$$

Avec $\boldsymbol{P_{v\to l}}$ la pression saturante, $\boldsymbol{T}$ la température, $\boldsymbol{\Delta H_{l\to v}}$ l'enthalpie de vaporisation (en J/mol), et $\boldsymbol{\Delta V_{l\to v}}$ la différence des volumes molaires, vapeur et liquide.

En supposant que le volume molaire de la phase vapeur est prédominant sur le volume molaire de la phase liquide et qu'il est décrit par la loi des gaz parfaits, puis en écrivant l'enthalpie de vaporisation comme la somme de l'enthalpie de vaporisation en absence de champ magnétique et de la différence énergétique magnétique entre les deux phases, nous obtenons :

$$\frac{\boldsymbol{dP_B}}{\boldsymbol{dT}} = \frac{\boldsymbol{\Delta\lambda_0 P_B}}{\boldsymbol{RT^2}} + \frac{\boldsymbol{(E_{mag,mol,v} - E_{mag,mol,l})P_B}}{\boldsymbol{RT^2}} \quad (31)$$

Pour exprimer l'énergie magnétique molaire, nous utilisons la formule de l'énergie magnétique volumique décrite en (13) et on la multiplie par le volume molaire. Le terme magnétique de l'équation (31) devient donc :

$$\frac{\boldsymbol{V_l\chi_l B^2 P_B}}{\boldsymbol{2\mu_0 RT^2}} - \frac{\boldsymbol{V_v\chi_v B^2 P_B}}{\boldsymbol{2\mu_0 RT^2}} = \frac{\boldsymbol{V_l C_l B^2 P_B}}{\boldsymbol{2\mu_0 RT^2(T+\theta_N)}} - \frac{\boldsymbol{V_v C_v B^2 P_B}}{\boldsymbol{2\mu_0 RT^3}} \quad (32)$$

En utilisant la formule de la constante de Curie définie en (7) on peut s'affranchir des volumes molaires et le terme magnétique décrit par l'équation (32) devient :

$$\frac{\boldsymbol{g^2 J(J+1)\mu_B^2 B^2 P_B}}{\boldsymbol{6k_B^2 T^2}} \left(\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{(T+\theta_N)}} - \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{T}}\right) \quad (33)$$

En écrivant $\boldsymbol{A} = \frac{\boldsymbol{g^2 J(J+1)\mu_B^2}}{\boldsymbol{6k_B^2}}$, $\boldsymbol{A}$ étant une constante, on peut reformuler (31) **:**

$$\frac{\boldsymbol{dP_B}}{\boldsymbol{dT}} = \frac{\boldsymbol{\Delta\lambda_0 P_B}}{\boldsymbol{RT^2}} + \frac{\boldsymbol{AB^2 P_B}}{\boldsymbol{T^2}} \left(\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{(T+\theta_N)}} - \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{T}}\right) \quad (34)$$

En intégrant cette équation, on obtient donc :

$$\boldsymbol{ln(P_B(T)) = ln(P_0(T)) + AB^2}\left(\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2T^2}} - \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{T\theta_N}} + \frac{\boldsymbol{ln\left(\frac{T+\theta_N}{T}\right)}}{\boldsymbol{\theta_N^2}}\right) \quad (35)$$

Pour effectuer les calculs, les valeurs numériques suivantes sont nécessaires :

- $\boldsymbol{g}$ = 2 [18]

- $\boldsymbol{J}$ = 1 [18]

- $\boldsymbol{\mu_B} = 9{,}27 * 10^{-24}\ A.m^2$

- $\boldsymbol{k_B} = 1{,}380 * 10^{-23}\ m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$

- $\boldsymbol{\theta_N}$ = 40,6 K [16]

Une comparaison entre les résultats théoriques de cette expression et la publication précédente [30] est représentée dans le Tableau 4.

T (K) \ B (Tesla)	0	2	4	6	8	10	12
78	176,92	176,94	177,02	177,14	177,32	177,54	177,82
	176,92	176,94	176,99	177,08	177,20	177,36	177,55
80	231,66	231,69	231,78	231,94	232,16	232,44	232,78
	231,66	231,68	231,75	231,85	232,00	232,20	232,43
82	299,37	299,41	299,52	299,71	299,98	300,33	300,75
	299,37	299,40	299,47	299,60	299,79	300,02	300,30
84	382,17	382,22	382,36	382,60	382,92	383,35	383,87
	382,17	382,20	382,29	382,45	382,67	382,95	383,29
86	482,37	482,43	482,60	482,88	483,28	483,79	484,42
	482,37	482,41	482,52	482,70	482,96	483,29	483,69
88	602,43	602,50	602,71	603,05	603,52	604,13	604,88
	602,43	602,47	602,60	602,82	603,12	603,51	603,98
90	744,98	745,06	745,30	745,71	746,27	747,00	747,89
	744,98	745,03	745,18	745,43	745,78	746,23	746,78

Tableau 4. Comparaison entre le modèle présenté par l'équation (29) [30] (en blanc) et notre modèle, équation (35) (en gris surligné). Les valeurs de pression sont en mm Hg

On peut remarquer que les résultats obtenus sont assez proches de ceux calculés dans la littérature, mais il semble qu'ils surestiment l'impact du champ magnétique sur la pression saturante. Les mesures décrites dans l'article de Nishigaki [28] présentées en Figure 14 sont biaisées. En effet, ils ont soustrait à leur valeur de pression lue et qui correspond normalement à la pression saturante en présence de champ magnétique, la valeur de la pression magnétique de la phase gazeuse. Mais cela revient à supprimer le terme magnétique gazeux dans l'équation (29). La comparaison entre modèle et données expérimentales n'est donc pas correcte. Si leur théorie colle avec leurs points

expérimentaux, c'est que celle-ci néglige également le terme gazeux à travers le calcul des susceptibilités.

Ces calculs et données se limitent à l'oxygène pur. Il est donc également intéressant de regarder l'impact du champ magnétique en cas de mélange. Même si le magnétisme a un impact relativement faible sur le composé pur, celui-ci pourrait être suffisant ou plus important dans le cas d'un mélange avec des substances diamagnétiques. Pour étudier cet impact, la première démarche a été d'évaluer l'énergie de Gibbs de mélange.

3.2.2. IMPACT SUR UN MELANGE D'OXYGENE ET AZOTE

L'énergie de Gibbs de mélange détermine si le mélange de deux ou plusieurs substances à une température et pression constante est un phénomène spontané, c'est-à-dire si le système a une énergie potentielle plus basse lorsque les molécules des différentes substances sont mélangées ou si au contraire cette énergie est plus basse lorsque les substances sont séparées en plusieurs phases à l'équilibre. Ce calcul est fait à partir de l'enthalpie et l'entropie de mélange du système et s'écrit simplement :

$$\boldsymbol{G_m = H_m - TS_m} \tag{36}$$

La variation de l'énergie de Gibbs de mélange sans champ magnétique a été calculée à partir d'un outil de calcul développé au CTP qui se base sur l'utilisation d'une équation d'état capable de représenter les trois états d'agrégation de la matière (solide, liquide, et vapeur) [31]. Les énergies de Gibbs de mélange de la phase liquide et de la phase vapeur d'un mélange azote/oxygène à 0,5 bar et 77 K sont représentées en Figure 15 en fonction de la teneur molaire d'azote.

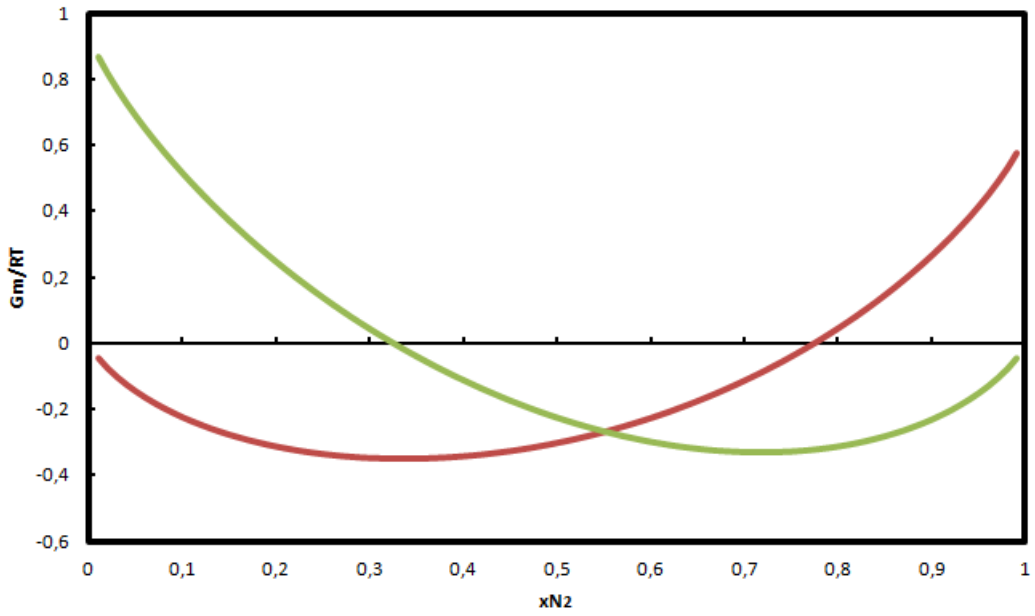


Figure 15. Variation de l'énergie de Gibbs de mélange pour un mélange azote/oxygène à 0,5 bar et 77 K en fonction de la composition en azote (—) : Phase liquide, (—) : Phase gazeuse

À titre d'exemple pour la lecture de la Figure 15 : un mélange 50%azote+50%oxygène se trouve à l'équilibre liquide-vapeur à cette température et pression : la phase liquide a une composition molaire en azote proche de 35 %, alors que la phase vapeur a une composition molaire en azote proche de 70 %.

Les énergies de Gibbs de mélange en phase liquide et vapeur doivent maintenant être comparées avec l'énergie de Gibbs magnétique de mélange. C'est-à-dire la variation de l'énergie potentielle magnétique en cas de mélange. Cette variation est due à la susceptibilité magnétique qui varie suivant la composition du mélange. On peut définir une susceptibilité magnétique de mélange qui est principalement calculé à partir des densités de mélange. Une expression a été proposée par Catherall et al. [16] :

$$\chi_{mix} = \frac{\beta C}{T + \beta\theta} - x_{O_2}\chi_{O_2} \tag{37}$$

Avec β :

$$\beta = x_{O_2}\frac{\rho_{mix}M_{lox}}{\rho_{lox}M_{mix}} \tag{38}$$

Avec x_{O_2} la fraction massique d'oxygène ρ_{mix} et ρ_{lox} les densités massiques du mélange et de l'oxygène liquide pur, et M_{mix} et M_{lox} la masse molaire du mélange et de l'oxygène pur.

Le calcul de l'énergie de Gibbs magnétique de mélange se fait en remplaçant χ par χ_{mix} dans l'équation (13). Sa valeur, normalisée, est représentée en Figure 16.

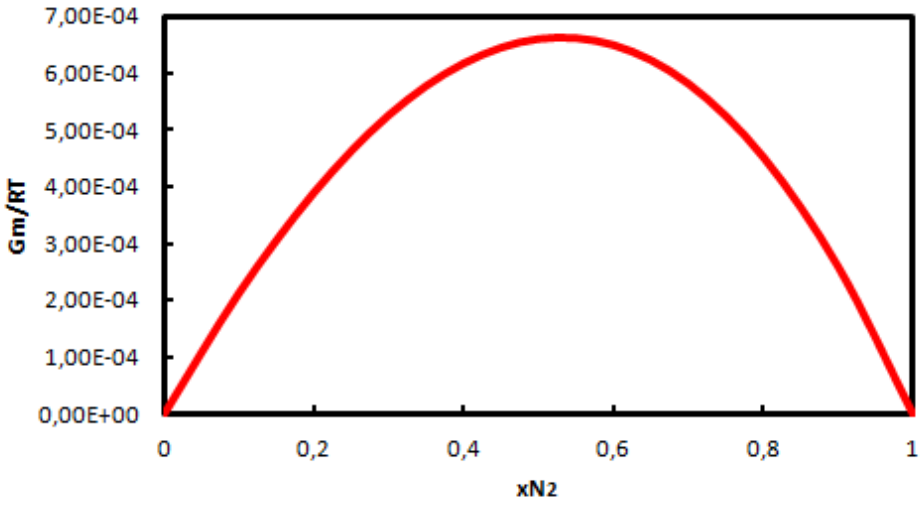


Figure 16. Variation de l'énergie de Gibbs magnétique de mélange d'un système azote/oxygène à 0,5 bar, 77K, et un champ de 10 T en fonction de la composition en azote

Les valeurs de l'énergie de Gibbs magnétique de mélange sont très faibles par rapport à l'énergie de Gibbs de mélange (peu importe la phase considérée), et ce malgré un champ magnétique utilisé de 10 T. On peut donc en déduire que le champ magnétique n'aura qu'une très faible influence sur l'équilibre entre phases du mélange azote/oxygène.

Au vu de ces deux résultats (impact négligeable sur la pression saturante de l'oxygène pur et absence d'influence sur l'énergie libre de mélange du système azote/oxygène à l'équilibre), le champ magnétique homogène semble donc ne présenter qu'une influence négligeable sur les caractéristiques thermodynamiques du système. Ces résultats ne concordent pas avec ceux présentés dans la thèse de Meachin [27]. Une analyse approfondie de leur développement théorique est donc présentée dans la partie suivante.

3.3. THEORIE PRESENTEE DANS LA THESE DE MEACHIN

Dans sa thèse, Meachin utilise une équation pour décrire l'influence du champ magnétique sur la volatilité de l'oxygène dans un mélange oxygène/azote. Cette équation se base sur le facteur de séparation $\boldsymbol{\beta}$. Il suppose également que ce facteur puisse être assimilé à l'inverse de la volatilité relative $\boldsymbol{\alpha_{12}}$. L'équation est donnée telle quelle :

$$\boldsymbol{ln(\beta)} = \frac{\boldsymbol{r_1 - r_2 + \chi x_1 H^2}}{\boldsymbol{RT}} \tag{39}$$

Avec :

-$\boldsymbol{H}$: Le champ coercitif (en kOe)

-$\boldsymbol{x_1}$: La concentration du composant 1 en phase liquide

-$\boldsymbol{\chi}$: La susceptibilité volumique de la phase liquide

-$\boldsymbol{r_1, r_2}$: Les chaleurs latentes de vaporisation

Il n'y a pas plus de précision sur les unités choisies ni sur la manière dont le calcul est effectué. À première vue son équation n'est pas homogène. $\boldsymbol{RT}$ étant une énergie molaire, il faut donc que $\boldsymbol{r_1, r_2}$ et le terme magnétique soient aussi des énergies molaires. Pour la chaleur latente, Meachin a peut-être utilisé la bonne dimension sans le spécifier, mais pour le terme magnétique à première vue il manque des termes : la perméabilité du vide ainsi que le volume molaire.

Les résultats obtenus avec son équation pour le calcul des compositions sont présentés en Figure 17.

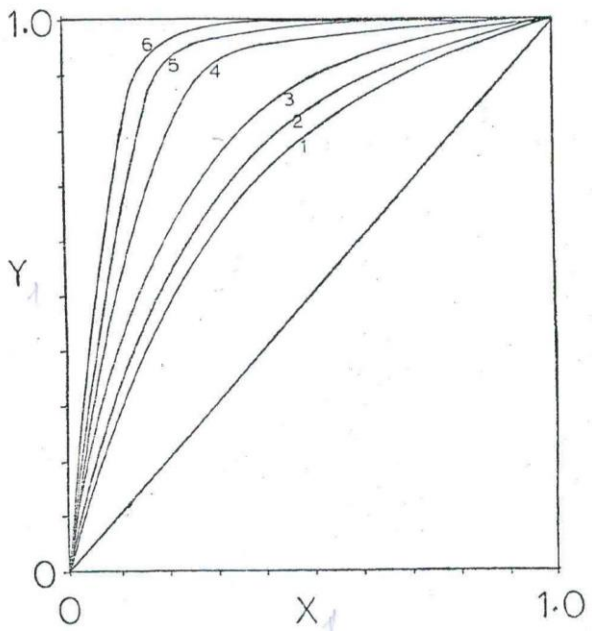


Figure 17. Courbes théoriques d'équilibre liquide vapeur (y-x) pour un mélange oxygène/azote pour différent champ magnétique [27]
1) B=0 T 2) B=1 T 3) B=2 T 4) B=3 T 5) B=4 T 6) B=5 T

Meachin a également mené une campagne expérimentale afin de confirmer ou non sa théorie. Le résultat de ces expériences est représenté en Figure 18.

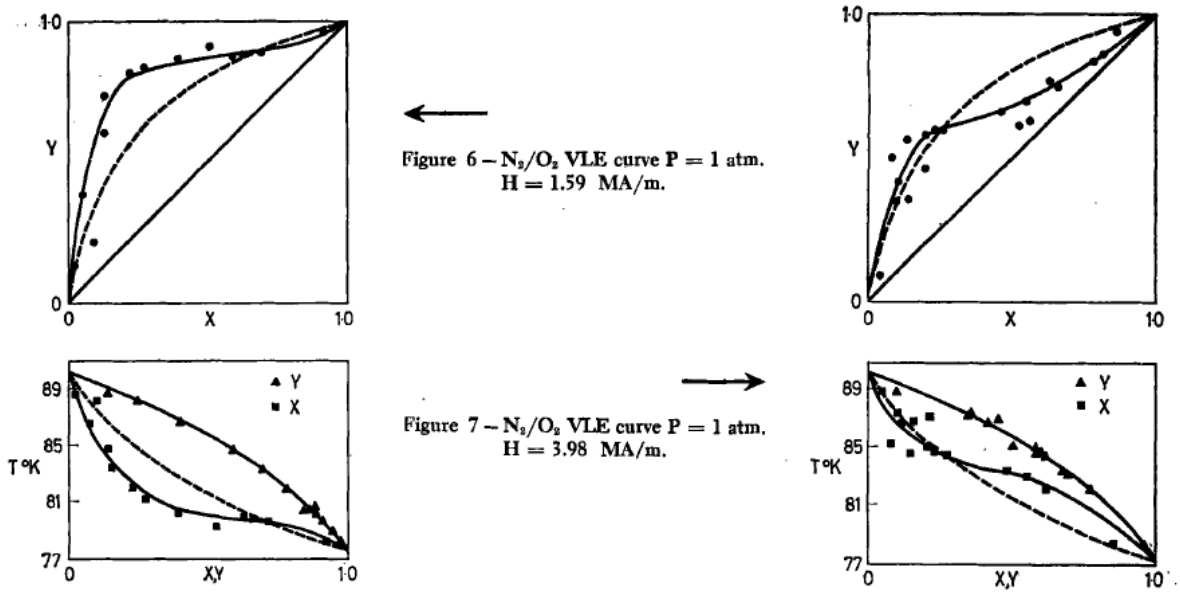


Figure 18. Diagrammes (x,y) et (T,xy) pour l'équilibre liquide-vapeur du système azote+oxygène à une pression d'une atmosphère en présence d'un champ magnétique . À gauche B=2T, à droite B=5T [30]

On remarque déjà que les résultats théoriques et expérimentaux ne coïncident pas. Les auteurs ne savent pas eux-mêmes la raison de cette divergence. Dans la littérature, nous n'avons trouvé aucune donnée qui s'apparente aux résultats théoriques comme expérimentaux présentés ci-dessus. Les mesures préliminaires menées par le CTP avant le début de la thèse n'ont également pas mis en évidence de modification de l'équilibre des phases dû à un champ magnétique. En ce qui concerne le développement théorique, comme nous l'avons précisé précédemment, l'équation (39) nous parait incomplète et non homogène. Nous avons donc repris le raisonnement proposé par Meachin en essayant de corriger l'équation (39). Le résultat est présenté ci-dessous.

$$\boldsymbol{ln(\beta)} = \frac{\boldsymbol{R_{ox} - R_{ni} + \frac{\chi x_{ox} v_m B^2}{\mu_0}}}{\boldsymbol{RT}} \tag{40}$$

Avec :

-$\boldsymbol{B}$: Le champ magnétique [T]

-$\boldsymbol{x_{ox}}$: La fraction molaire d'oxygène en phase liquide [$\emptyset$]

-$\boldsymbol{v_m}$: Le volume molaire de la phase liquide [$m^3.mol^{-1}$]

-$\boldsymbol{R_{ox}}$, $\boldsymbol{R_{ni}}$: La chaleur latente de vaporisation molaire de l'oxygène et de l'azote [$J.mol^{-1}$]

En supposant donc que $\boldsymbol{\beta = \frac{1}{\alpha}}$ et que $\boldsymbol{\alpha = \frac{x_{ni} y_{ox}}{y_{ni} x_{ox}}}$ on peut exprimer l'évolution de $\boldsymbol{y_{ni}}$ la composition en azote de la phase gazeuse par rapport à $\boldsymbol{x_{ni}}$ la composition en azote de la phase liquide. L'équation obtenue est :

$$\boldsymbol{y_{ni}} = \frac{\boldsymbol{\frac{x_{ni}}{1 - x_{ni}} \frac{R_{ox} - R_{ni} + \chi(1 - x_{ni}) v_m B^2}{\mu_o RT}}}{\boldsymbol{1 + \frac{x_{ni}}{1 - x_{ni}} \frac{R_{ox} - R_{ni} + \chi(1 - x_{ni}) v_m B^2}{\mu_o RT}}} \tag{41}$$

Pour les valeurs numériques, nous avons pris :

-$\boldsymbol{\chi} = 3982 * 10^{-6}$ [13]

-$\boldsymbol{T} = 77\ K$

-$\boldsymbol{\mu_0} = 1{,}256 * 10^{-6}\ kg.m.s^{-2}.A^{-2}$

-$\boldsymbol{v_m} = 2{,}8 * 10^{-5}\ m^3.mol^{-1}$ [16]

-$\boldsymbol{R} = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

-$\boldsymbol{R_{ox}} = 6182\, J.mol^{-1}$ [1]

-$\boldsymbol{R_{ni}} = 5560\, J.mol^{-1}$ [1]

Le graphe représentant l'évolution de y_{ni} en fonction de x_{ni} pour différent champ magnétique est représenté en Figure 19.

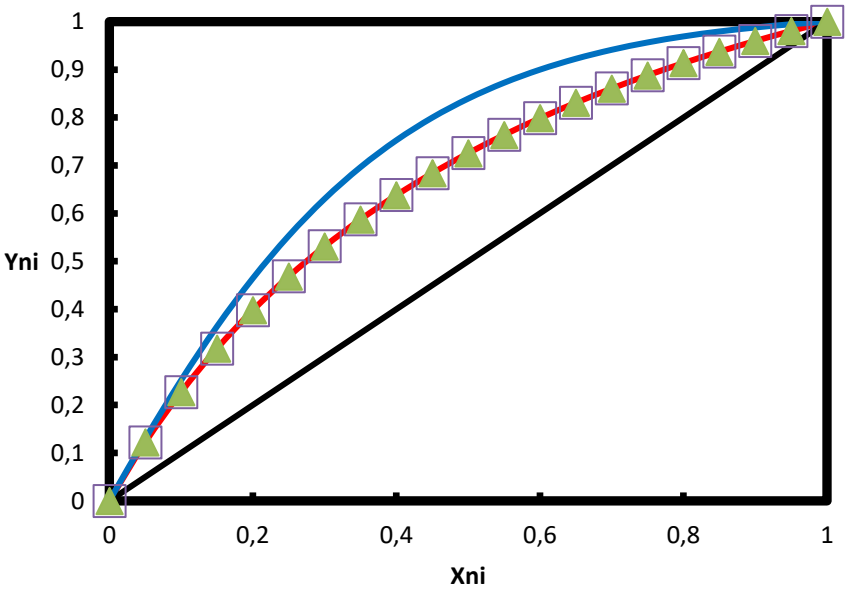


Figure 19. Évolution y_{ni} en fonction de x_{ni} pour différent champ magnétique. A la pression atmosphérique et à 77 K

(—): B=0T, (□): B=1T, (▲) : B=5T, (—) : B=100T

On observe une différence très importante entre les résultats de la thèse de Meachin et les miens. Comme pressenti, l'équation utilisée n'était pas homogène, et cela se traduit par un « décalage » de la courbe en fonction du champ magnétique, il y a un facteur de l'ordre de 1000 sur le terme magnétique qui est ajouté à cause de cette erreur. Meachin a donc surestimé l'effet du champ magnétique sur la volatilité d'un mélange oxygène/azote.

En ce qui concerne ses résultats expérimentaux, il est possible que le comportement observé soit dû à d'autres effets que le champ magnétique sur l'équilibre des phases. Par exemple des effets thermiques de son électroaimant, ou bien des perturbations de la mesure à cause du champ magnétique. Compte tenu de l'erreur dans sa théorie et des résultats expérimentaux qui n'ont jamais été reproduits, nous avons convenu de suivre d'autres pistes et de ne pas miser sur le champ magnétique homogène pour changer les propriétés thermodynamiques à l'équilibre des systèmes contenant de l'oxygène.

Nous nous sommes donc intéressés à la possibilité de mettre en évidence un impact sur la séparabilité de l'oxygène et l'azote/argon en passant par un champ magnétique inhomogène au vu des résultats obtenus suite à l'application d'un champ magnétique homogène ne suffit pas pour avoir un impact suffisant sur la séparabilité de l'oxygène et l'azote/argon, un champ magnétique inhomogène pourrait changer la donne. Cette étude est présentée dans la section suivante.

3.4. EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE INHOMOGENE SUR LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES D'UN MELANGE OXYGENE + AZOTE/ARGON

Le champ magnétique inhomogène, ce qui est synonyme de présence d'un gradient de champ magnétique, aura un impact supplémentaire : celui d'exercer une force sur les molécules d'oxygène qui ne s'exerce pas sur les molécules d'azote/argon. Cette force a pour conséquence une éventuelle migration de la part des molécules d'oxygène vers les zones de fort champ magnétique, et créer ainsi un gradient de concentration. Ceci pourrait avoir également un impact sur l'équilibre des phases si on arrive à dépeupler ou surpeupler l'interface liquide-vapeur en oxygène.

Pour quantifier l'effet d'un gradient de champ magnétique, il faut fixer une géométrie particulière pour évaluer ce gradient. La première étape est donc de partir d'une configuration « classique » d'une expérience pour caractériser le champ magnétique, sachant qu'il faudra nécessairement modifier ces résultats dans le cas de géométries sensiblement différentes.

3.4.1. DESCRIPTION DU CHAMP MAGNETIQUE

Toujours dans la philosophie d'étudier les phénomènes avec un champ magnétique produit par un aimant permanent, la configuration retenue se contente d'analyser le champ magnétique produit par un aimant permanent décrit par l'équation (16).

Nous avons pris comme référence un aimant de 7 cm de diamètre et de 3,5 cm de hauteur et dont le champ rémanent est 1,3 T. Les résultats du calcul du champ magnétique ainsi que de son gradient sont représentés en Figure 20 et 21.

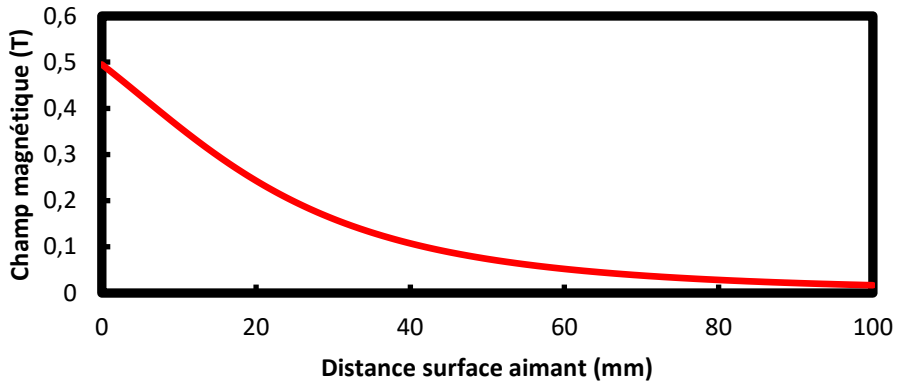


Figure 20. Évolution du champ magnétique par rapport à la distance avec l'aimant suivant son axe de rotation

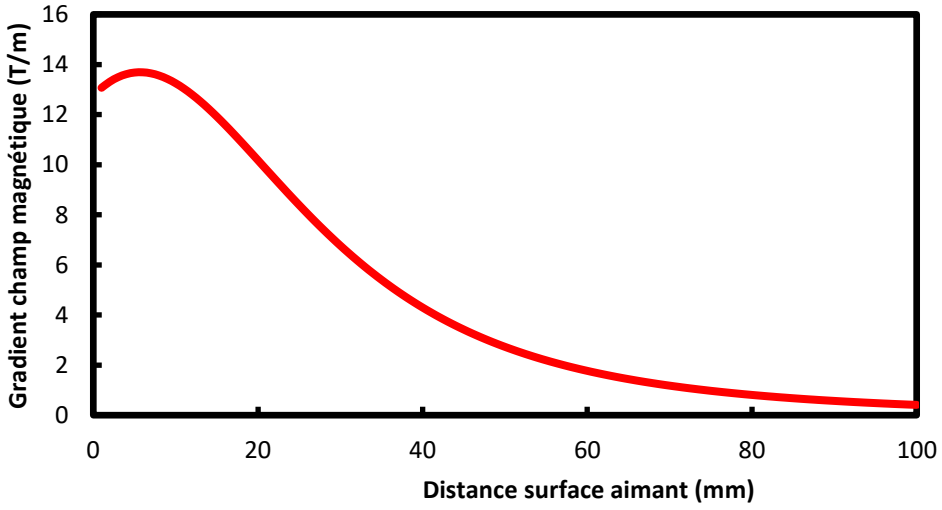


Figure 21. Évolution du gradient du champ magnétique par rapport à la distance avec l'aimant suivant son axe de rotation

Grâce à cette description, nous pouvons effectuer des calculs sur l'impact d'un gradient de champ magnétique sur les paramètres thermodynamiques et la migration des molécules d'oxygène. La première méthode qui a été envisagée pour évaluer cet impact est celle de la physique statistique.

3.4.2. ETUDE VIA LA PHYSIQUE STATISTIQUE

La physique statistique permet de décrire un système à l'équilibre en considérant que la probabilité qu'un système (ici une molécule d'oxygène) se trouve dans un certain état est directement liée au rapport de son énergie interne et de son agitation thermique. Cette probabilité est calculée à l'aide du facteur de Maxwell-Boltzmann : $\mathbf{exp}\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)$.

Dans notre cas, l'énergie potentielle « intéressante », car différente entre les molécules, est l'énergie magnétique. Une molécule d'oxygène aura plus de « chance » de se trouver proche de l'aimant, là où le champ magnétique est important que loin de l'aimant. Cette probabilité décrit ainsi le gradient d'oxygène une fois le système à l'équilibre. En ne considérant qu'une seule phase, on peut donc écrire l'équation :

$$C_{o_2} \propto exp\left(\frac{v_m \chi_{O_2} B^2(z) C_{O_2}(z)}{2\mu_0 RT}\right) \quad (42)$$

En regardant uniquement dans la phase liquide, où le phénomène sera le plus important, on peut exprimer le rapport des concentrations entre la zone collée à l'aimant où le champ magnétique est maximum et la zone la plus éloignée où l'on peut considérer le champ magnétique nul. Ce rapport permettra donc d'avoir une information sur l'enrichissement possible via la migration des molécules et, si cet enrichissement est conséquent, il faudra étudier l'impact sur l'équilibre de phase. Le ratio peut s'écrire comme ci-dessous :

$$\frac{C_{max}}{C_{min}} = exp\left(\frac{v_m \chi_{O_2} B_{max}^2 C_{max}}{2\mu_0 RT}\right) \quad (43)$$

En prenant comme valeur numérique :

- $T = 77\ K$
- $v_m = 2{,}8 * 10^{-5}\ m^3.mol^{-1}$ [16]
- $B_{max}^2 = 0{,}245\ T^2$

On obtient un rapport entre la concentration maximale et minimale de 1,00016.

Nous avons également étudié l'influence de la valeur du champ magnétique sur ce résultat. En Figure 22 est représentée l'évolution de la concentration d'oxygène suivant la distance avec l'aimant et pour différents champs magnétiques.

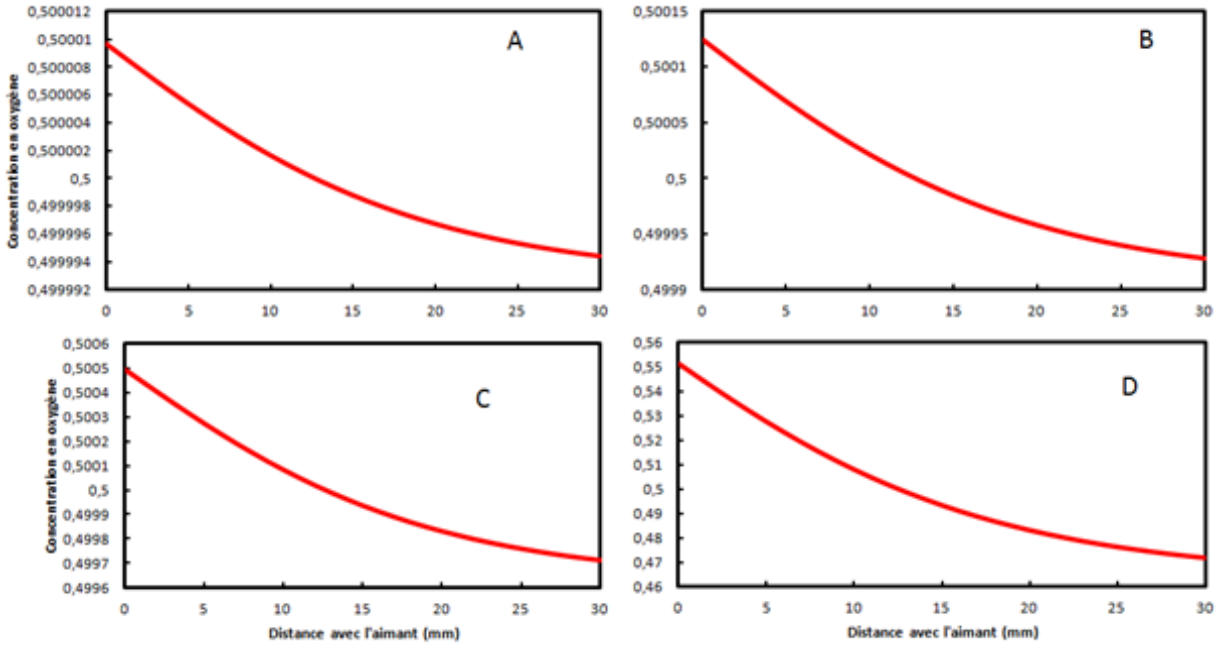


Figure 22. Évolution de la concentration en oxygène dans une phase liquide en fonction de la distance avec l'aimant. Avec une concentration moyenne en oxygène de 50%

A) $B_{max} = 0{,}5\ T$ B) $B_{max} = 1{,}8\ T$ C) $B_{max} = 3{,}5\ T$ D) $B_{max} = 35\ T$

Pour avoir une variation de la concentration d'oxygène qui soit significative, il faudrait avoir un champ magnétique supérieur à une dizaine de Tesla.

3.4.3. ETUDE VIA UN BILAN DE FORCES

Les études sur l'HGMS [10] [11] ont permis le développement de calculs sur l'équilibre de forces subies par une molécule d'oxygène. Afin de comparer leur modèle à notre approche statistique, les valeurs de champ magnétique et gradient de champ magnétique ont été implémentées dans leur système d'équations. Dans le cas d'un équilibre de forces, on obtient un rapport entre la concentration maximale et minimale d'oxygène de 1,00014, ce qui est très proche du rapport obtenu avec la méthode

statistique. Les deux modèles amènent donc à la même conclusion : le champ magnétique d'un aimant permanent n'est pas suffisant pour créer un gradient de concentration en oxygène intéressant.

3.5. DESCRIPTION DES PHENOMENES EN JEU

Pour pouvoir envisager un procédé de séparation dont l'énergie magnétique est la clef, il faut être en mesure de décrire les différents phénomènes qui sont en jeu. Dans le cadre d'un procédé thermodynamique, nous nous sommes intéressés uniquement au niveau énergétique final dont la composante entropique joue un rôle important. Cependant, si nous voulons envisager des procédés faisant intervenir de la cinétique, notamment des flux, il est nécessaire de pousser l'analyse plus loin.

D'un point de vue théorique, il est assez difficile d'établir un modèle qui permette de décrire les phénomènes d'interactions entre le champ magnétique et un flux multi constituant. En effet il faudrait pouvoir coupler interactions moléculaires, mécanique des fluides et magnétisme. Or ces trois domaines interviennent à des échelles différentes. On peut en revanche essayer de faire des approximations et hypothèses pour réussir à décrire le phénomène.

La première chose que l'on peut décrire c'est le niveau d'énergie lié à chacun des éléments. On peut distinguer 4 énergies majeures : l'énergie magnétique, l'énergie d'interaction entre les molécules, l'énergie d'agitation thermique et l'énergie cinétique.

- Pour l'énergie magnétique, on s'intéresse à l'énergie nécessaire pour extraire une molécule d'oxygène d'un champ magnétique de 1 T, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de champ produit par des aimants permanents. À partir de l'équation (13) décrite dans le chapitre 2 l'on obtient : $\boldsymbol{E_m} = 1{,}85 * 10^{-7} eV$ pour l'oxygène gazeux à 298 K et $\boldsymbol{E_m} = 4{,}65 * 10^{-7} eV$ pour l'oxygène liquide à 77K. Cette différence entre les deux valeurs est due à la variation de la susceptibilité magnétique avec la température.

- Pour l'énergie d'interaction, ce qui compte est de déterminer la variation de potentiel entre deux interactions oxygène-azote et une interaction oxygène-oxygène+azote-azote. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel Refprop afin de calculer le potentiel chimique pour de l'oxygène pur, de l'azote pur, et un

mélange 80%azote+20%oxygène. Ce logiciel utilise un modèle thermodynamique sous forme d'énergie libre d'Helmholtz qui est considéré comme le modèle de référence pour certains fluides [32]. Le modèle a été utilisé pour calculer le potentiel chimique des fluides réels et parfaits, c'est-à-dire dénués de toutes interactions entre les molécules. La différence de ces deux potentiels nous donne donc le niveau énergétique des interactions. Ensuite il suffit de faire un entre les deux configurations d'interactions pour déterminer la limite à franchir pour rompre une interaction oxygène-azote au profit d'une interaction oxygène-oxygène. Les données calculées grâce à Refprop sont décrites dans le Tableau 5.

	P=1atm T=298K		
	Potentiel Réel (J/mol)	**Potentiel Idéal (J/mol)**	**Réel-Idéal (J/mol)**
Oxygène	-52424,424	-52422,854	-1,57
Azote	-48397,499	-48396,99	-0,509
Air	-21201,258	-21200,424	-0,834
Ei (eV)	**1,15507E-06**		
	P=1atm T=77K		
	Potentiel Réel (J/mol)	Potentiel Idéal (J/mol)	Réel-Idéal (J/mol)
Oxygène	-11570,956	-10519,184	-1051,772
Azote	-9531,6287	-9478,7037	-52,925
Air	-1,2934995	248,5167	-249,8101995
Ei (eV)	**2,95342E-05**		

Tableau 5. Calcul du potentiel d'interaction entre les molécules d'oxygène et d'azote

- Pour l'énergie thermique d'agitation il suffit simplement de calculer le produit kT, on obtient : $\boldsymbol{E_A} = 6{,}6 * 10^{-3}\ eV$ pour la phase liquide à 77 K et $\boldsymbol{E_A} = 2{,}6 * 10^{-2}\ eV$ pour la phase gazeuse à 298 K.

- Pour l'énergie cinétique, cela va dépendre de la vitesse que l'on va imposer sur notre écoulement. La formule est tout simplement $\frac{1}{2}mv^2$. à titre d'exemple pour une vitesse de $1\ m.s^{-1}$ on obtient une énergie cinétique égale à $1{,}66 * 10^{-7}\ eV$. Cette énergie est donc facilement modifiable en changeant simplement la valeur de la vitesse de notre flux.

Ces énergies calculées ainsi, à l'exception de l'énergie cinétique qui est la variable adaptable de notre système, sont reportées sur le diagramme en Figure 23.

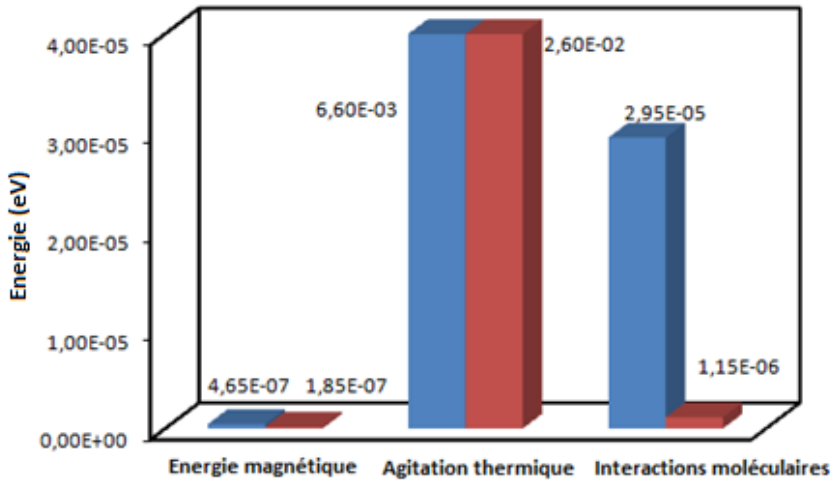


Figure 23. Niveau d'énergie des différentes interactions pour la phase liquide en bleue (à 77 K) et gazeuse en rouge (1 atm et 298 K).

Ce que cette analyse nous dit est multiple. Tout d'abord on observe une nouvelle fois que, quelle que soit la phase considérée, l'énergie d'agitation est nettement supérieure à l'énergie magnétique. C'est le résultat de la première partie d'étude : si on a un contrôle thermodynamique du type équilibre de phase, l'agitation surpasse l'effet de barrière magnétique. Ensuite on observe que l'interaction entre les molécules est cent fois supérieure à celle de l'énergie magnétique dans le cas du liquide. Ce qui signifie que cette barrière n'est pas suffisante pour séparer l'oxygène de l'azote. Même si on arrive à dévier/capter de l'oxygène liquide grâce à des aimants, les interactions entre molécules feront que de l'azote sera également capturé et en même proportion à priori. En revanche en phase gaz, l'énergie liée aux interactions moléculaires n'est plus que dix fois supérieure à l'énergie magnétique. Sachant que les conditions de pression et température jouent un rôle important dans cette dernière grandeur, il est tout à fait envisageable de trouver des conditions où la barrière magnétique parvient à lutter contre les interactions moléculaires.

Pour cela, nous pouvons utiliser la 4^{e} énergie majeure : l'énergie cinétique due à un mouvement du fluide. Il faut trouver l'optimum de vitesse qui permet de rompre le plus efficacement cette interaction intermoléculaire tout en gardant l'interaction entre le

champ magnétique et l'oxygène. Et il faut que ce processus soit plus rapide que le processus de diffusion qui surpasse très largement le potentiel magnétique. Par conséquent, une vitesse trop faible risque de dégrader le résultat si cela permet à la diffusion de prendre le dessus.

L'utilisation du champ magnétique dans un procédé avec changement d'état n'a été évaluée que pour un équilibre liquide-vapeur. En effet, la question de l'équilibre liquide-vapeur s'est posée naturellement étant donné que le procédé majeur en matière de séparation des gaz de l'air est la distillation cryogénique. Toutefois, l'impact sur d'autres équilibres de phase n'a pas du tout été évalué et reste une possibilité à creuser. Par exemple le processus de solidification pourrait être impacté par la présence d'un champ magnétique. Des études de la littérature concernant l'application d'un champ magnétique sur l'oxygène solide ont permis de mettre en évidence plusieurs structures différentes [33] et le caractère antiferromagnétique de l'oxygène solide [19], voire même de faire apparaitre des phases spécifiques à des champs magnétiques très intenses (~100T) [34]. Une autre étude s'est également intéressée à l'influence de la composition en Ar dans un solide oxygène-argon sur la structure et les propriétés magnétiques de ce composé [35]. Aucune étude à ce jour n'a été trouvée sur l'impact du champ magnétique et des propriétés magnétiques sur le passage de l'état gazeux ou liquide à l'état solide pour l'oxygène. En revanche d'autres études de solidifications pointent les intérêts d'un champ magnétique lors de la solidification. Par exemple cela permet d'orienter le silicium lors de la fabrication de cellule photovoltaïque pour améliorer ses performances [36]. Le champ magnétique aurait également un impact sur la cinétique de solidification d'alliages magnétiques [37].

Après avoir évalué l'impact du champ magnétique sur les niveaux énergétiques et la thermodynamique, nous nous sommes tournés vers des études liées à la cinétique. De nombreuses campagnes expérimentales ont été menées afin de mettre en évidence un effet du champ magnétique sur des procédés cinétiques. Pour faciliter la description des prototypes, le chapitre suivant permet de décrire les différentes méthodes expérimentales utilisées, ainsi que les symboles utilisés pour les schémas.

Dans le cadre de cette thèse, de nombreux prototypes ont été construits et testés. Mais les éléments constituant ces prototypes sont pour la plupart en communs. En effet, même si le cœur même du dispositif est amené à être modifié, les méthodes d'analyses, ou de contrôle des paramètres physiques restent les mêmes.

4.1. CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZ (GC)

L'outil d'analyse qui a été privilégié dans cette thèse est la chromatographie en phase gaz. Le chromatographe utilisé est un Shimadzu GC-2014. Un schéma explicatif des différents éléments constituant un chromatographe est représenté en Figure 24.

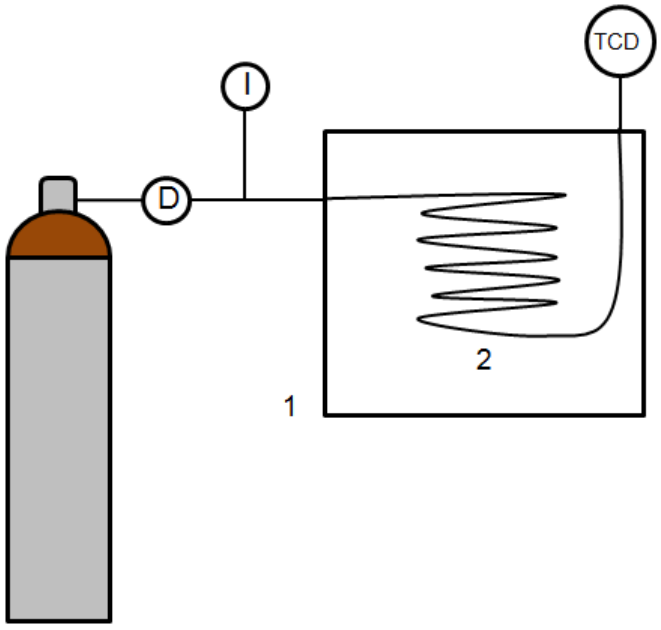


Figure 24. Schéma d'un chromatographe en phase gaz.
(1) Four à température contrôlée. (2) Colonne garnie.

Un gaz vecteur, de l'hélium, circule dans un tube avec un débit contrôlé par un débitmètre (D). Dans une enceinte (1) à température contrôlée, une colonne garnie (2) permet de séparer les éléments constituant l'échantillon injecté à travers un injecteur (I). La séparation des éléments constituant l'échantillon est soumise à plusieurs facteurs. En premier le choix de la colonne et de son garnissage. Il est nécessaire d'avoir une colonne

qui interagisse de manière différente avec les différents constituants. Ensuite il y a le débit du gaz vecteur et enfin la température de l'enceinte. Ces trois points sont à déterminer en amont d'une expérience afin de réaliser les étalonnages. L'analyse des éléments constituant l'échantillon se fait à travers un détecteur. Dans notre cas il s'agit d'un détecteur à conductivité thermique TCD. Il mesure les variations de la conductivité thermique du gaz qui passe dans le détecteur par rapport à la conductivité d'un gaz de référence et cette variation est quantifiée à travers la transmission d'un signal électrique dans le temps.

Deux éléments caractérisent un chromatogramme, le graphe représentant les valeurs issues du TCD dans le temps. Le premier est le temps de rétention, c'est-à-dire le temps nécessaire à une espèce chimique pour ressortir de la colonne. C'est cette valeur qui permet d'identifier un composé : en fonction de son affinité chimique avec la colonne, le débit et la température, le temps de rétention est propre à une espèce. Le deuxième élément est la surface du pic observé. Cette quantité est directement reliée à la quantité de matière présente dans l'échantillon et injectée dans la colonne. En reliant la réponse du TCD à des quantités de matière connues injectées dans la colonne du GC lors d'une phase d'étalonnage, on est capable de déterminer la quantité de matière d'un échantillon inconnu en phase de mesure. Un exemple d'un étalonnage réalisé avec de l'heptane est présenté en Figure 25.

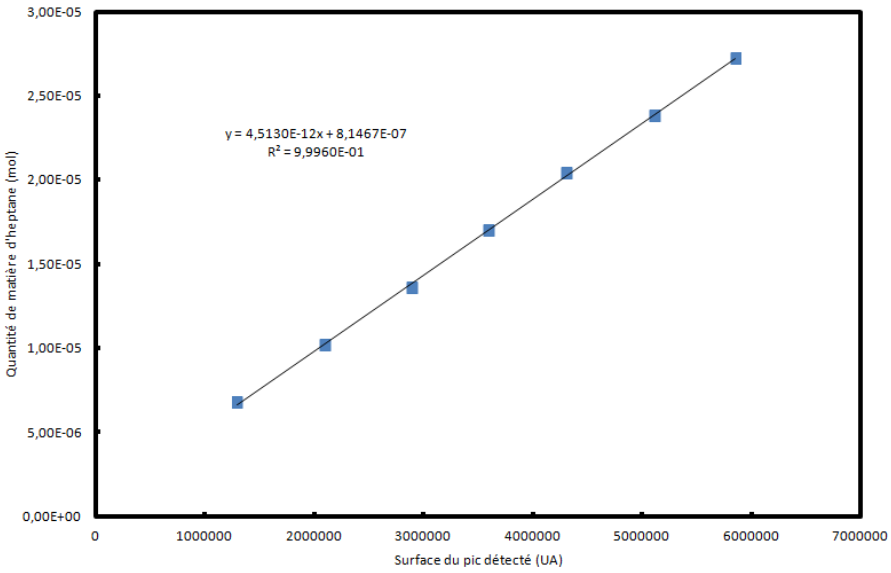


Figure 25. Étalonnage de la surface du pic détecté avec le chromatographe en phase gaz

Afin de réaliser des prélèvements d'échantillon de notre système, le laboratoire a mis au point un dispositif breveté appelé ROLSI®. Un descriptif simpliste du dispositif est représenté en Figure 26.

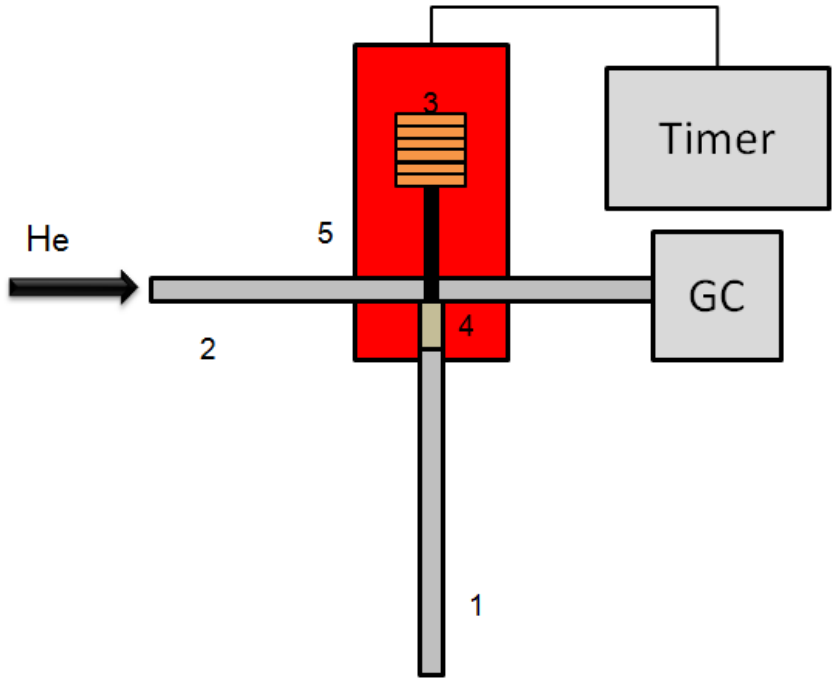


Figure 26. Schéma d'un échantillonneur ROLSI®
(1) Capillaire, (2) Ligne de transfert, (3) Electroaimant, (4) Tampon polymère, (5) Corps du ROLSI®

Un capillaire (1) est installé à l'intérieur d'une cellule étanche et donc en contact avec le fluide que l'on cherche à analyser. Une ligne de transfert (2) est balayée par un gaz vecteur (hélium) et est connectée à un chromatographe en phase gaz. Un timer agit sur le mouvement de l'électroaimant (3) afin de supprimer temporairement l'étanchéité existante entre le capillaire et la ligne de transfert. Cette étanchéité est réalisée par un tampon polymère (4). La différence entre la pression du fluide chargé dans la cellule et la pression du gaz vecteur à l'intérieur de la ligne de transfert permet alors d'effectuer un prélèvement. En adaptant correctement le temps d'ouverture, il est possible de prélever des échantillons de quelques microlitres, perturbant ainsi très peu les équilibres au sein de la cellule.

4.2. CAPTEUR DE PRESSION

Afin de mesurer la pression de notre système, nous avons été amenés à utiliser des capteurs de pression. En fonction de la gamme de pression étudiée, plusieurs capteurs ont été utilisés. De la marque Druck, nous avons utilisé un modèle limité à une pression maximale de 200 bar pour certaines expériences, et 50 bar pour d'autres. Comme tout outil de mesure, il est nécessaire de l'étalonner pour certifier la précision de notre mesure. L'étalonnage du capteur de pression est réalisé en relevant la pression lue par le capteur dans une cellule dont la pression est imposée par un étalon. Cela peut être réalisé avec un étalon numérique tel que le PACE 5000 ou alors une balance à poids mort. Un exemple d'étalonnage de pression est donné en Figure 27. L'étalonnage permet d'obtenir une corrélation analytique entre la valeur de pression lue et celle fournie par l'étalon. Cette corrélation est utilisée pour corriger la valeur de pression lue pendant les mesures.

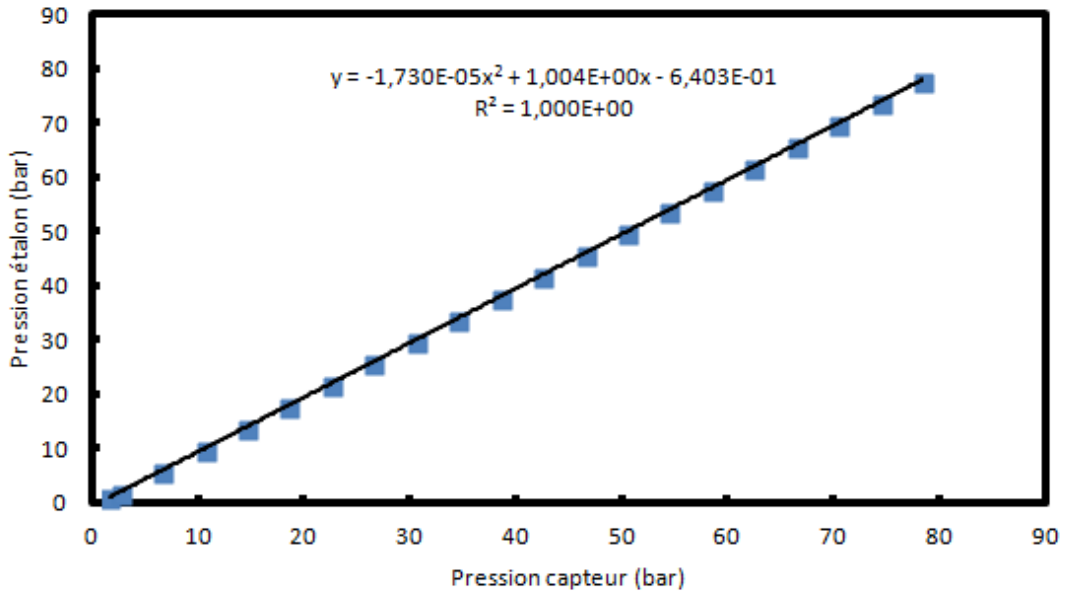


Figure 27. Étalonnage du capteur de pression

Une fois le capteur étalonné, l'incertitude sur la mesure de la pression est de 4mbar.

4.3. SONDE DE TEMPERATURES

Afin d'évaluer la température de notre système, nous avons utilisé des sondes de température Pt100. Tout comme les capteurs de pression, l'étalonnage de ces sondes est nécessaire. Encore une fois celui-ci consiste à reporter la valeur mesurée par notre sonde en comparaison avec une sonde étalon, afin d'obtenir une corrélation analytique permettant de corriger la valeur de température fournie par la sonde pendant les mesures. Les deux sondes ont été plongées dans un bain d'huile avec un contrôle de température très performant. Un exemple d'étalonnage de température est présenté en Figure 28.

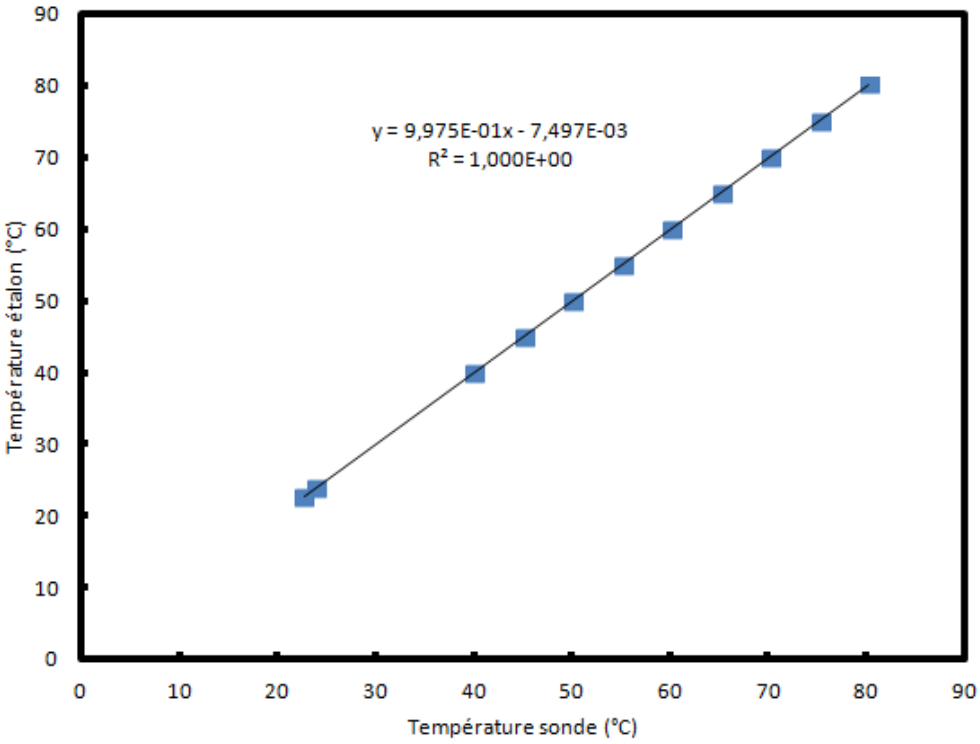


Figure 28. Étalonnage de la sonde Pt100

Une fois la sonde étalonnée, l'incertitude sur la mesure de la température est de 0,01°.

4.4. DEBIMETRE

Dans de nombreuses expériences, nous avons eu recours à un débitmètre permettant de contrôler un débit massique. Le modèle utilisé est un Analyt MTC 35827. En connaissant le gaz s'écoulant à travers le dispositif, il est possible de convertir ce débit massique en débit volumique ou molaire.

4.5. ELECTROAIMANT-AIMANT PERMANENT

Afin d'appliquer un champ magnétique à notre système, nous avons utilisé deux configurations différentes. Des aimants permanents en néodyme de géométries différentes suivant le prototype, achetés sur Supermagnet. Sinon nous avons construit différents électroaimants avec un bobinage de cuivre. Là encore, le format du solénoïde diffère suivant les expériences. Pour alimenter l'électroaimant, nous avons utilisé un générateur de courant PeakTech 6155 capable de fournir 20A d'intensité.

4.6. SYMBOLIQUE SCHEMA

Afin de décrire les schémas expérimentaux présentés dans le cadre de cette thèse, nous avons adopté un certain nombre de symbole et convention. Ils sont représentés dans le tableau 6.

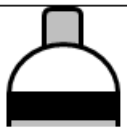
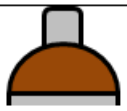
	Chromatographe
	Rolsi
	Capteur pression
	Sonde température
	Débitmètre
	Pompe à vide
	Aimant permanent
	Electroaimant
	Air reconstitué
	Helium
	Oxygène

Tableau 6. Tableau des différents symboles utilisés dans les schémas

Nous avons présenté les différents éléments constituants les dispositifs expérimentaux. Dans le chapitre suivant, nous avons développé l'axe de recherche concernant l'impact d'un champ magnétique sur un écoulement d'air.

5. INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR UN PROCEDE AVEC ECOULEMENTS

Dans ce chapitre, nous allons présenter différentes manières de mettre à profit un procédé cinétique utilisant un écoulement pour séparer les gaz de l'air. La notion de rideau magnétique pour modifier l'écoulement d'un fluide contenant de l'oxygène et permettre un enrichissement local du gaz a été introduite par Ueno en 1990 [38]. À partir de là, différentes études sur l'influence d'un champ magnétique sur l'écoulement d'un fluide contenant de l'oxygène ont vu le jour et sont présentées dans cette section.

5.1. EQUATION ET MODELISATION D'UN ECOULEMENT

Dans le cas d'un procédé avec un écoulement fluide, il est important de pouvoir le caractériser. Pour cela il faut faire appel aux équations de Navier-Stokes définies ci-dessous :

Équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \tag{44}$$

Avec :

- ρ la masse volumique [$kg.m^{-3}$]

- $\vec{v}$ la vitesse [$m.s^{-1}$]

Équation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \overrightarrow{(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})}(\vec{v}) \right) = -\vec{\nabla} P + \rho \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{v} + \vec{F} \tag{45}$$

Avec :

- $\boldsymbol{P}$ la pression $[Pa]$

- $\vec{\boldsymbol{g}}$ la constante de gravité $[m.s^{-2}]$

- $\boldsymbol{\mu}$ la viscosité dynamique du fluide $[Pa.s]$

- $\vec{\mathbf{F}}$ les forces volumiques extérieures $[N.m^3]$

Le terme $\vec{\mathrm{F}}$ correspond au champ de forces volumiques s'appliquant sur une particule de fluide, en dehors de la gravité, les forces de pressions et la viscosité. Dans notre cas on souhaite étudier l'influence du champ magnétique sur l'écoulement, on peut donc ajouter la force volumique magnétique définie par l'équation (14).

Il faut faire attention et ne pas confondre cette expression avec l'expression définie par la MHD (MagnetoHydroDynamique). En effet ce champ de la physique s'intéresse également à l'écoulement de fluide en présence de champ magnétique, mais cela n'a rien à voir avec l'interaction entre molécule paramagnétique et champ magnétique. Dans ce cas-là, c'est l'interaction entre des molécules chargées (ions en général) avec le champ magnétique qui est étudié. Cela permet notamment de décrire le comportement des plasmas. L'interaction qui a lieu dans ce cadre précis est liée à la force de Lorentz qui peut s'écrire sous la forme : $\vec{J} \times \vec{B}$, $\vec{J}$ étant le flux de densité de courant. Par exemple, un groupe de recherche a démontré l'impact positif du champ magnétique sur les performances d'une cellule électrolytique produisant de l'O_2, grâce à la présence d'ions dans l'électrolyte. Cette amélioration de performance est mesurée à travers les valeurs du profil courant/tension. Une visualisation de la cellule a démontré que cette amélioration était due à une mobilité des bulles d'oxygène accrue et directionnelle [39] [40].

Pour qu'un procédé utilisant un écoulement puisse séparer l'oxygène (paramagnétique) de l'azote (diamagnétique), deux conditions sont requises. Si le débit, lié à la vitesse du fluide, est trop important, alors l'énergie cinétique de celui-ci sera supérieure à l'énergie magnétique d'interaction entre les molécules d'oxygène et le champ magnétique. Ce qui signifie que l'interaction magnétique ne sera pas suffisante pour arrêter les molécules d'oxygène qui rencontreront le champ magnétique. Et si en revanche le débit est très faible, le régime diffusif aura une importance de plus en plus élevée, or comme présenté précédemment, dans le cas où la diffusion est prépondérante

nous n'avons presque plus de sélectivité. L'agitation thermique homogénéise l'ensemble très facilement. Il existe donc un optimum de vitesse de l'écoulement (et donc de débit) pour maximiser l'effet de la sélectivité. Il est possible de déterminer une borne maximale en considérant une énergie volumique cinétique égale à $\frac{1}{2}\rho v^2$ et en l'égalisant avec l'énergie magnétique. Dans le cas d'air gazeux à pression et température ambiante, on obtient ainsi : $v_{max} = 1{,}1\ m.s^{-1}$. En revanche, pour la borne inférieure cela dépend de la géométrie du système. Ce qui importe est le temps de passage d'une particule de fluide en présence du champ magnétique. Il est donc plus compliqué de prévoir à l'avance le débit optimum sans expérience. Un schéma reprenant ce raisonnement est décrit en Figure 29.

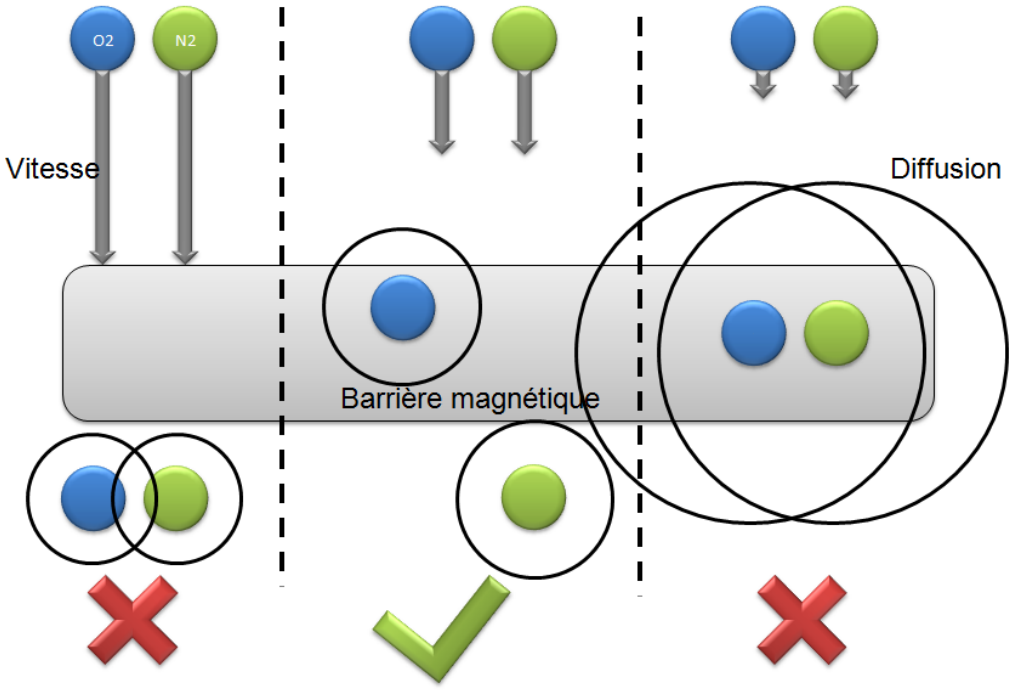


Figure 29. Schéma explicatif de la présence d'une vitesse optimale pour la séparation de l'oxygène suivant trois scénarios.

Dans le premier cas, la vitesse est telle que l'énergie cinétique est supérieure à la barrière magnétique. Les molécules d'oxygène traversent donc de la même façon que celle d'azote. Dans le troisième cas, la vitesse est si faible que la diffusion joue un rôle important. La zone de diffusion étant nettement supérieure à la zone où se situe la barrière magnétique, les molécules d'azote et d'oxygène diffuseront de la même manière et il n'y aura pas de séparation. En revanche, dans le deuxième cas, la vitesse est telle que

l’énergie cinétique est inférieure à la barrière magnétique, mais suffisamment élevée pour que la diffusion ne prenne pas une trop grande importance. Dans ce cas, il est possible de séparer l’oxygène de l’azote.

Une autre difficulté intervient pour modéliser un écoulement en présence de champ magnétique. Les équations de Navier-Stokes considèrent le fluide comme homogène, c'est-à-dire que dans le calcul de l’écoulement l’air est considéré comme un corps pur et non le mélange d’azote, d’argon et d’oxygène. Il est donc possible d’étudier la capacité d’un champ magnétique à dévier, ou modifier l’écoulement d’air, mais il n’est pas possible d’étudier la capacité de séparer l’oxygène du reste des constituants du fluide.

Pour ce faire il est nécessaire de descendre d’une échelle et d’observer le phénomène d’un point de vue moléculaire, pour pouvoir prendre en compte les interactions moléculaires et les inhomogénéités. Mais ce problème n’est pas adapté pour une simulation moléculaire. En effet la plupart des codes de simulations moléculaires pour évaluer l’impact d’un champ extérieur sur un écoulement utilisent la méthode DSMC (Direct Simulation Monte Carlo) [41], dont on peut trouver des codes en open source [42]. Mais cela correspond à une étude « thermodynamique » du système. En effet, ces algorithmes cherchent à minimiser l’énergie potentielle du système, ce qui revient à trouver la configuration d’équilibre du système. Or dans notre cas nous ne souhaitons pas étudier l’équilibre : au contraire nous avons déjà effectué ce type de calcul précédemment, montrant que l’équilibre régi par l’agitation thermique n’était pas du tout favorable à la séparation. Les autres codes de simulations moléculaires hors équilibre, qui étudient le déplacement des molécules, sont très coûteux en calcul et ne peuvent fonctionner que sur un nombre réduit de particules [43]. Cet élément nous empêche de pouvoir l’appliquer à notre problème, car l’évolution du champ magnétique s’effectue sur une échelle macroscopique, qui ne peut être réduite à une échelle moléculaire. Les puissances de calcul actuelles ne nous permettent donc pas de pouvoir modéliser correctement l’effet d’un champ magnétique sur un écoulement d’air.

À partir de l’équation (46) et avec les méthodes types Monte Carlo, un groupe de recherche a évalué l’impact sur l’écoulement dans une canalisation sur un mélange oxygène-azote [44]. Le gradient de concentration qui est mis en évidence dans cette étude correspond tout à fait au gradient de concentration évalué dans notre étude thermodynamique. Une géométrie avec un écoulement « simple », c'est-à-dire à travers

une canalisation sans géométrie particulière, et avec un débit constant, tombe immédiatement dans le cas étudié précédemment. Il semble donc que pour obtenir un résultat probant, il faille complexifier le type de l'écoulement.

5.2. ETUDES DU GROUPE DE RECHERCHE DE WANG ET AL.

Le premier groupe d'études qui s'est intéressé à la séparation de l'oxygène de l'azote via un procédé cinétique utilisant un champ magnétique est le groupe de L. WANG et al. de l'University of Science and Technology of Beijing, en Chine. Ils ont produit plusieurs études sur le sujet [45] [46] [47] [48], qui partent toutes d'un dispositif expérimental assez simple à réaliser que nous avons décrit en Figure 30.

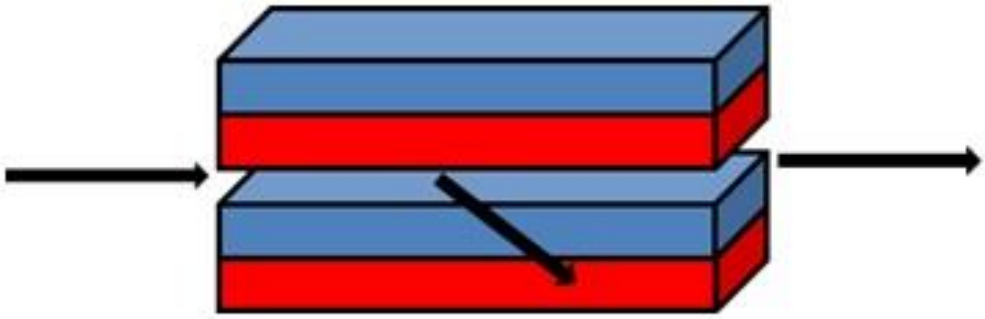


Figure 30. Disposition des aimants pour l'enrichissement de l'oxygène, la zone bleue représente la face nord de l'aimant et la zone rouge représente la face sud de l'aimant.

Le fonctionnement de leur dispositif expérimental est simple : il y a une injection d'air avec un débit contrôlé entre deux aimants. Un débit de sortie ainsi qu'un débit de « fuite » latéral sont imposés. Le débit latéral devrait être appauvri en oxygène alors que le débit de sortie axial, lui, devrait être enrichi en oxygène. Pour mieux comprendre pourquoi, nous avons représenté en Figure 31 une vue du dessous du dispositif expérimental au centre des aimants.

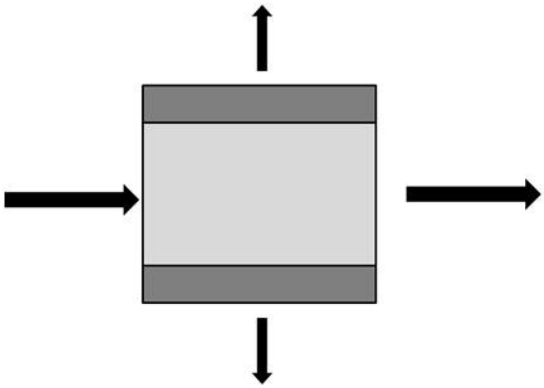


Figure 31. Vue du dessus du dispositif expérimental du groupe de Wang. La zone gris clair correspond au champ magnétique homogène

La zone en gris clair correspond à la zone de champ magnétique homogène, il n'y a donc pas de force exercée sur l'oxygène à cet endroit. En revanche la zone en gris foncé représente la zone ou le champ magnétique passe de 1 T (en ordre de grandeur) à 0 T. Il y a donc une barrière d'énergie magnétique à franchir pour l'oxygène, mais pas pour l'azote. En contrôlant le débit d'entrée et de sortie, et donc en forçant un passage latéral, on force le flux à dévier sa trajectoire, mais les molécules d'oxygène ont plus de mal à être déviées à cause du champ magnétique. Ce qui résulte en une augmentation de la concentration en oxygène dans le flux principal.

Plusieurs paramètres sont à considérer dans une telle étude : la température et pression, le débit entrant, le débit sortant, l'espace entre les aimants, le rapport longueur sur largeur de l'aimant, etc. Ces auteurs ont été en mesure de montrer que dans leur cas il existe un optimum de séparation en fonction de la combinaison débit entrant-débit sortant. Le maximum d'augmentation de la concentration en oxygène qu'ils ont observé est de 0,65 % [45], c'est-à-dire qu'un flux entrant de concentration 20 % en oxygène est ressorti avec une concentration de 20,65 %. Ce résultat peut paraitre plutôt faible, mais il est encourageant, car le dispositif expérimental est très simple et peut certainement être perfectionné. De plus, l'étude des paramètres est loin d'avoir été poussée à son maximum et il est possible que le résultat soit très sensible à d'autres paramètres comme la température ou la pression. En revanche les résultats étant faibles, la prudence est de mise, les résultats avancés pouvant être facilement influencés par une erreur expérimentale sur l'un de leurs paramètres.

La stratégie qui a été adoptée pour notre travail expérimental a été de multiplier les prototypes se différenciant principalement soit par la géométrie, soit par le champ magnétique appliqué, afin de repérer le dispositif le plus prometteur en termes de résultat. Cette stratégie a pour avantage d'effectuer un balayage très important sur la manière d'appliquer le champ magnétique et de multiplier les approches de concept. Mais à cause du temps à disposition par rapport aux nombreux dispositifs réalisés, son inconvénient a été de ne pas avoir poussé la conception des dispositifs au-delà d'une approche « proof of concept ». Ceci s'est peut-être traduit en un certain nombre d'imperfections qui peuvent être à l'origine de notre incapacité à détecter l'influence du champ magnétique sur la séparation de l'oxygène.

Le premier phénomène que nous avons cherché à mettre en évidence est la possibilité d'enrichir une phase liquide en oxygène. D'après la théorie, le champ magnétique est insuffisant pour lutter contre les interactions entre les molécules, empêchant toute séparation. Pour autant, plusieurs expériences ont été menées afin de s'en assurer.

5.3. EXPERIENCES DE CAPTURE

Grâce à la présence d'oxygène à hauteur d'environ 20 %, un aimant est capable de maintenir en lévitation de l'air liquide, dû à l'interaction magnétique. La première expérience effectuée a eu pour objectif de déterminer si la composition de l'air liquide retenu autour de l'aimant est inchangée, ou si elle est enrichie en oxygène. Pour cela nous avons liquéfié de l'air reconstitué dans un bécher. Puis nous avons placé un aimant dans cet air liquéfié. Une fois l'aimant tempéré, nous l'avons sorti pour le recueillir dans un contenant à volume variable. Durant cette opération l'aimant emmène avec lui de l'air liquéfié qui s'y « colle » magnétiquement. Lorsque l'aimant se trouve dans le contenant, nous l'avons isolé rapidement et nous avons laissé le liquide s'évaporer. Enfin, nous avons analysé l'atmosphère issue de l'évaporation, à l'aide d'un chromatographe à phase gaz. Plusieurs prélèvements successifs sont réalisés à partir d'un même échantillon d'air liquéfié.

Une campagne de mesure est représentée en Figure 32. Les points rouges représentent l'analyse de la composition du liquide dans le bécher, et les points bleus

l'analyse de la composition de l'atmosphère issue de l'évaporation du liquide autour de l'aimant.

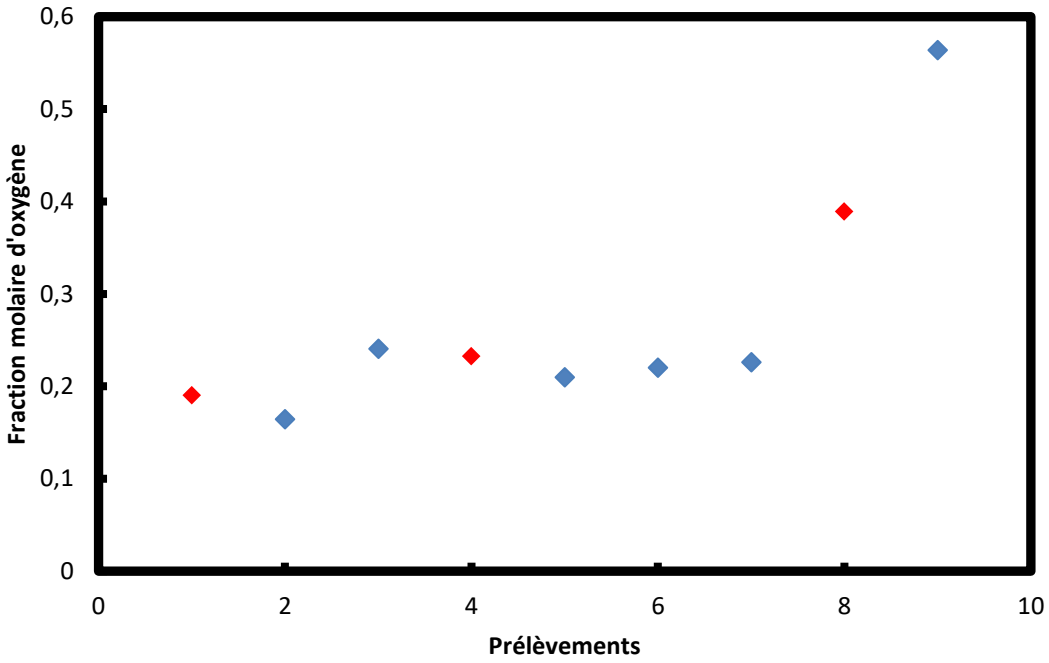


Figure 32. Fraction molaire en oxygène de la phase liquide, dans le bécher (en rouge), capturé par l'aimant (en bleu) dans le temps.

Les barres d'erreur ne sont pas incluses, car il est très difficile de les quantifier. Au vu du protocole expérimental très approximatif, ces barres d'erreurs sont certainement conséquentes. Il semble donc que les valeurs de concentrations en oxygène de l'air dans le bécher et retenu par l'aimant soient similaires. Une différence éventuelle n'est pas quantifiable sur ce type d'expérience. En revanche nous pouvons observer une évolution dans le temps de la concentration, cette évolution est due à l'évaporation du liquide dans le bécher. Pour réussir à quantifier cette évolution, un calcul de la concentration en azote dans le temps pour un volume initial donné a été effectué. Les résultats de ce calcul sont représentés en Figure 33.

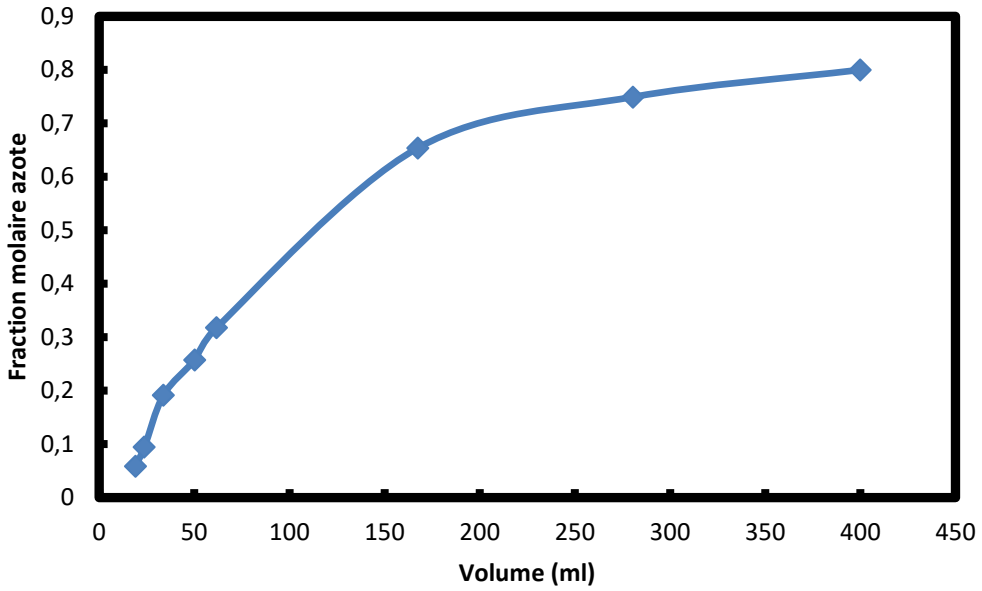


Figure 33. Évolution de la fraction d'azote d'un volume d'air liquide qui s'évapore. La fraction initiale est de 0,8 pour un volume initial de 500 mL

Les valeurs calculées correspondent au niveau de liquide que l'on a pu observer dans le bécher lors des prélèvements. Ceci tend à confirmer que l'évolution de la concentration observée au fur et à mesure est un effet d'évaporation et non magnétique. En revanche, cette expérience manque d'un côté « dynamique » de notre liquide. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers des campagnes d'expériences avec un écoulement du fluide.

5.4. EXPERIENCES AVEC ECOULEMENT DANS UN TUBE

Le deuxième lot d'expériences réalisé avait pour objectif d'analyser le comportement d'un écoulement d'air dans un tube en présence d'un champ magnétique. Dans un premier temps, l'objectif était d'analyser cet effet sur un écoulement liquide, mais nous avions sous-évalué les apports de chaleur et la vaporisation partielle (voire totale) de notre liquide dans le système. Deux dispositifs ont été réalisés, le deuxième étant

simplement une amélioration du premier afin de limiter ces pertes de chaleur en plongeant le tube dans un bain d'azote liquide. Puis dans un deuxième temps, des expériences avec des écoulements purement gazeux ont été évaluées.

5.4.1. DISPOSITIF AVEC LE TUBE HORS DU BAIN LIQUIDE

Le premier dispositif réalisé consistait à faire passer de l'air liquide dans un tube serti par des aimants. Une partie du flux est retenue par les aimants, mais la question est : est-ce que la composition du liquide s'est enrichie en oxygène ou non ? Le schéma du dispositif expérimental est présenté en Figure 34.

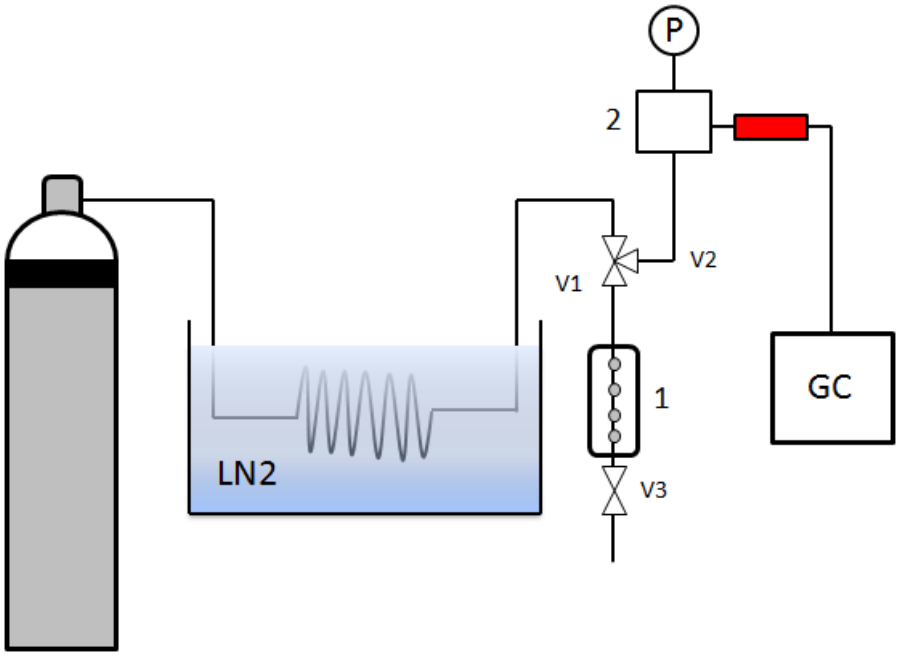


Figure 34. Schéma du dispositif expérimental pour l'étude d'un écoulement d'air à travers un tube. (1) Tube entouré d'aimants. (2) Cellule pour recueillir et échantillonner le mélange gazeux.

Protocole expérimental :

Pour produire de l'air liquide, de l'air gazeux reconstitué provenant d'une bouteille pressurisée a circulé dans un serpentin en cuivre plongé dans un bain d'azote liquide. L'air liquide en pression sortant du bain d'azote liquide a ensuite circulé à travers un tube partiellement serti d'aimants permanents. Une fois que l'on a laissé un régime stationnaire s'installer, on a fermé la bouteille, la vanne V1 puis la vanne V3. À ce moment-là, seul le liquide retenu entre les aimants est resté dans le tube. On a laissé ce

liquide s'évaporer, puis on a ouvert la vanne V2 afin de recueillir le contenu du tube dans une cellule depuis laquelle on a prélevé des échantillons à l'aide d'un ROLSI®. L'analyse s'est faite à l'aide d'un chromatographe en phase gaz.

Résultats :

Plusieurs tests ont été effectués. Nous avons constaté que l'état physique de l'air à la sortie du bain d'azote liquide dépendait du débit imposé par la pression en sortie de la bouteille d'air. Les apports de chaleurs étaient si conséquents, que pour certaines expériences l'état en sortie du tube était un mélange liquide-gaz tandis que pour d'autres le fluide était totalement gazeux. De plus pour effectuer les prélèvements, il est nécessaire que la pression dans la cellule (2) soit supérieure à 5 bar. Comme ce n'était pas toujours le cas, il a fallu parfois pressuriser le système avec de l'hélium. Étant donné que le gaz vecteur menant l'échantillon prélevé au GC est de l'hélium, cette pressurisation ne devrait pas perturber la mesure.

Afin de pouvoir comparer les résultats, il est nécessaire que le volume d'air prélevé soit identique entre chaque expérience. En effet, les rapports de surface varient en fonction de la quantité de matière analysée au GC. En fonction de la pression et de la quantité d'hélium introduit dans la cellule, nous avons réglé le timer du ROLSI® afin de garantir cette condition. L'ensemble des mesures est représenté en Figure 35.

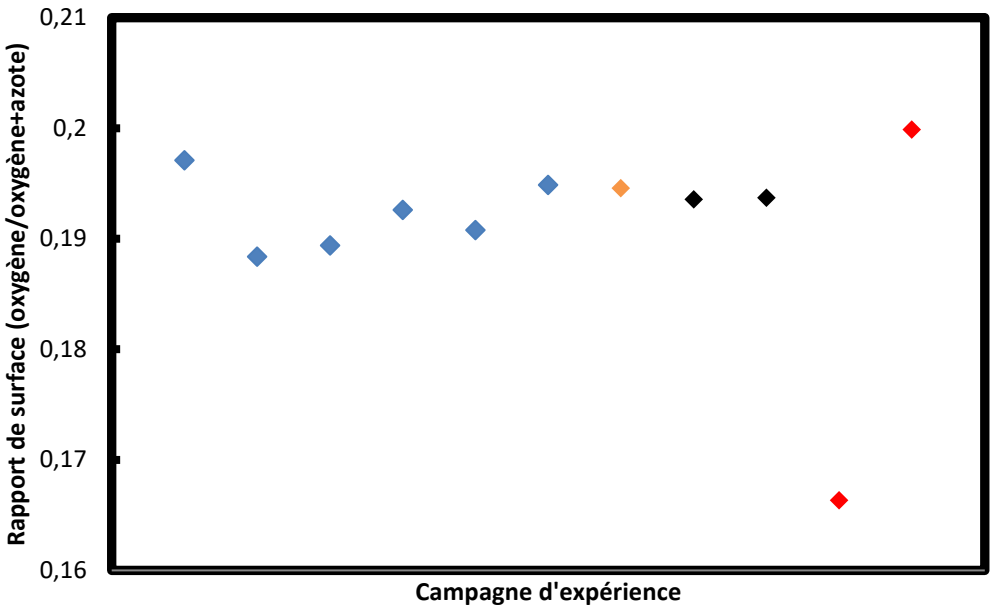


Figure 35. Valeurs des rapports de surface (oxygène/oxygène+azote) pour chaque expérience. **En orange :** La composition de la bouteille d'air. **En bleu** : Les mesures en 100 % gaz pressurisé avec de l'hélium. **En noir** : Les mesures en 100 % gaz sans hélium. **En rouge** : Les mesures avec des effets de changements d'état.

Ce que ces mesures révèlent, c'est que les variations les plus importantes de concentrations sont liées à deux phénomènes. Le premier est le changement d'état. Lorsque l'état de l'air est un mélange d'une phase liquide et gazeuse, il y a un phénomène de distillation. Or la distillation modifie la composition de la phase liquide par rapport à l'air venant de la bouteille. Le deuxième est la pressurisation à l'hélium. Apparemment lorsque l'on pressurise de trop avec de l'hélium on modifie le débit du gaz vecteur apparent au niveau du chromatographe, ce qui dévie les résultats. Étant donné qu'il n'y a pas eu de mesures avec une phase totalement liquide, cette expérience ne fournit aucun élément sur la capacité d'un aimant à enrichir le débit liquide. Afin de pallier au problème de changement d'état, un nouveau dispositif expérimental a été mis au point.

5.4.2. DISPOSITIF AVEC LE TUBE DANS LE BAIN LIQUIDE

Ce dispositif reste très similaire au précédent, avec comme différence que tout le système est plongé dans l'azote liquide. Une photo et un schéma du dispositif sont présentés en Figure 36 et 37.

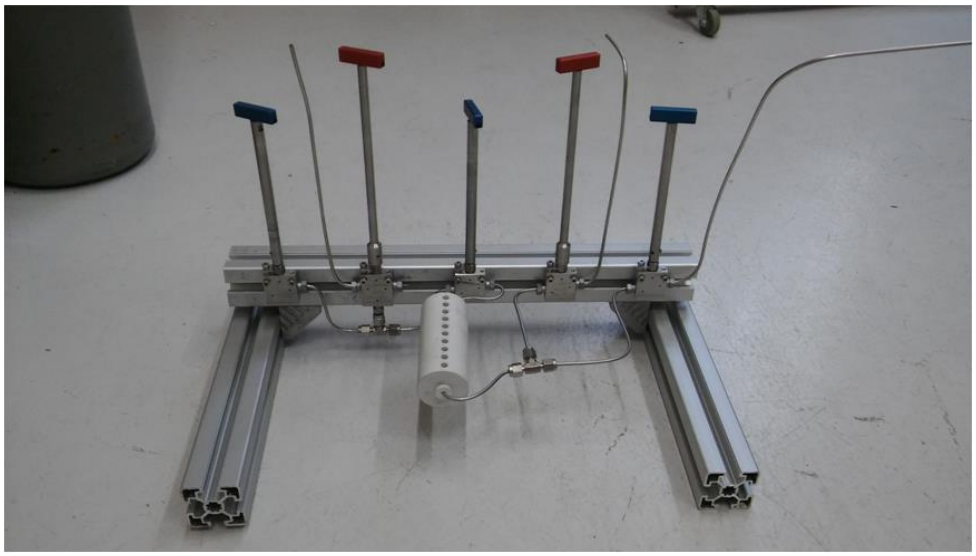


Figure 36. Photo du dispositif expérimental immergé dans le bain liquide

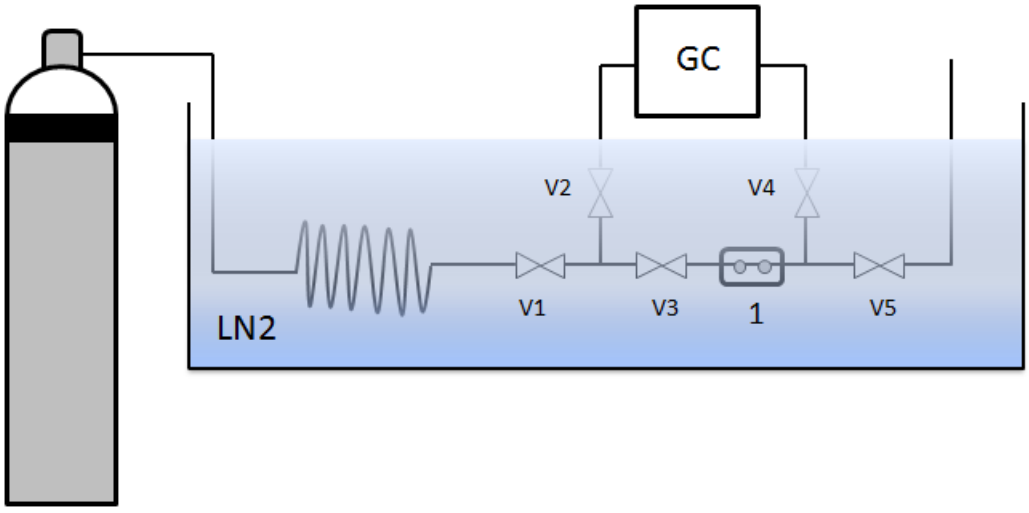


Figure 37. Schéma du dispositif expérimental immergé dans le bain liquide

Protocole expérimental :

Comme précédemment, l'air reconstitué sous pression se liquéfie en passant à travers un serpentin plongé dans l'azote liquide. Au début de l'expérience, les vannes V1, V3 et V5 sont ouvertes, tandis que les vannes V2 et V4 sont fermées.

Une fois le régime stationnaire atteint, la vanne V1 puis V5 et enfin V3 sont fermées. Le système est ensuite sorti du bain d'azote liquide afin de laisser remonter la température et vaporiser le liquide contenu dans les tubes. En ouvrant la vanne V2, on peut échantillonner le fluide se trouvant entre les vannes V1 et V3 qui fait office d'étalon. En ouvrant la vanne V4, on échantillonne le composé se trouvant entre les vannes V3 et V5 qui correspond au fluide qui était en contact avec les aimants.

Ce dispositif expérimental a donc également l'avantage d'avoir une zone étalon qui nous permet de mesurer la composition dans le tube sans aimant pour la comparer avec la zone avec aimant. Plusieurs configurations ont été testées également, en enlevant ou non les aimants, et en supprimant ou non la vanne V5 et la partie terminale du dispositif qui en réalité n'était pas nécessaire au fonctionnement du prototype.

Résultats :

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 38. Ce qui est représenté est la différence entre la composition d'oxygène de la zone étalon et de la zone avec les aimants. La présentation des prélèvements est également chronologique. Chaque série de symboles correspond à une campagne de mesures différentes.

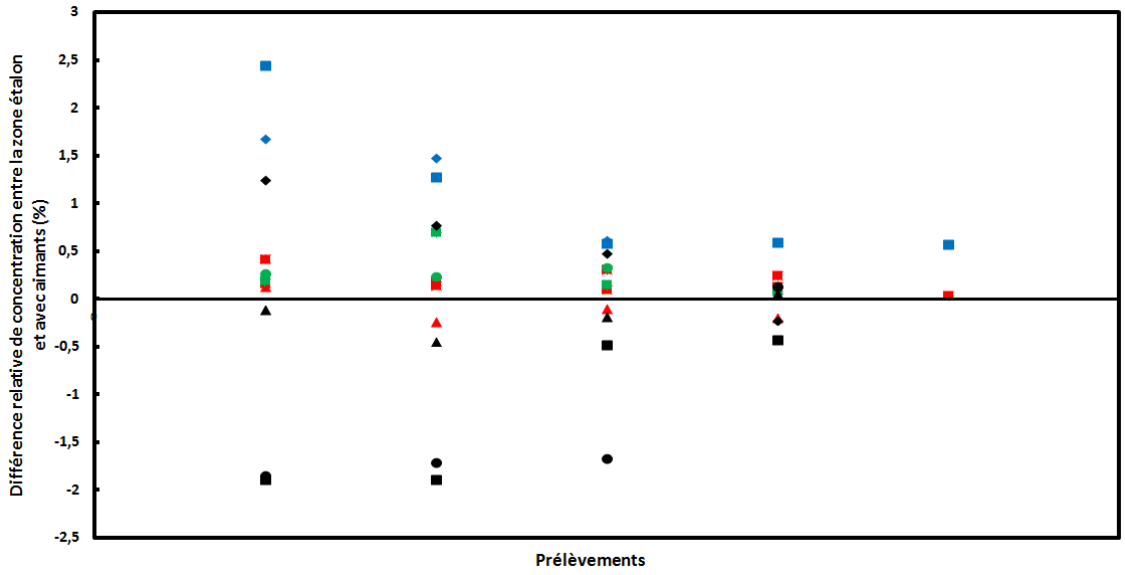


Figure 38. Évolution de la différence de concentration entre la zone étalon et la zone avec aimant dans le temps pour chaque expérience.

En bleu : Avec Aimant et avec la vanne 5, **En noir** : Sans Aimant et avec la vanne 5, **En Rouge** : Avec Aimant et sans la vanne 5, **En vert** : Sans Aimant et sans la vanne 5

Ce que cette expérience met en évidence, c'est que l'impact des aimants sur le résultat est négligeable devant les autres paramètres. Même si l'ensemble du système est plongé dans l'azote liquide il semble qu'il y a toujours un phénomène de distillation. De plus, plus on avance dans les prélèvements et plus la composition semble « s'équilibrer » ce qui semble montrer qu'il y a un gradient de concentration tout du long du tube et qu'il prend du temps pour s'homogénéiser.

Le résultat de ces expériences ne nous a pas permis de mettre en évidence un effet du champ magnétique sur l'enrichissement en oxygène d'air liquide. Seuls des effets liés au phénomène de distillation ont pu être relevés. Ainsi, la théorie établie dans le chapitre 3 n'est pas mise à défaut. Les interactions entre les particules dans la phase liquide semblent trop importantes pour envisager de séparer de l'oxygène de l'azote-argon. Nous nous sommes alors tournés vers des études sur la phase gazeuse, là où les interactions entre les molécules sont plus faibles.

5.4.3. ECOULEMENT DANS UN TUBE EN PHASE GAZ

En phase gazeuse plusieurs dispositifs ont été réalisés et testés. Dans le cas de la phase gaz, la question ne se situe pas sur la capacité des aimants de retenir l'oxygène, mais sur leur capacité à ralentir le flux. En effet lorsqu'une molécule d'oxygène arrive au voisinage d'un aimant elle sera attirée par la zone de fort gradient magnétique. Cette attraction rentre en compétition avec les forces de pression dues à l'écoulement. D'après les calculs théoriques présentés précédemment, l'ordre de grandeur de l'énergie d'attraction magnétique est supérieur à celle de l'écoulement tant que la vitesse n'excède pas $1m.s^{-1}$. Il est donc raisonnable de penser qu'un aimant puisse agir de manière significative sur l'écoulement d'un flux d'oxygène en le ralentissant. La question soulevée était donc de vérifier si cela était bien mesurable et si l'oxygène pouvait être ralenti de manière plus importante que l'azote et ainsi séparer l'azote de l'oxygène.

Le premier dispositif testé est composé d'un labyrinthe d'aimants permanents, une photo et un schéma du dispositif sont représentés en Figure 39 et 40.



Figure 39. Photo du dispositif « Labyrinthe »

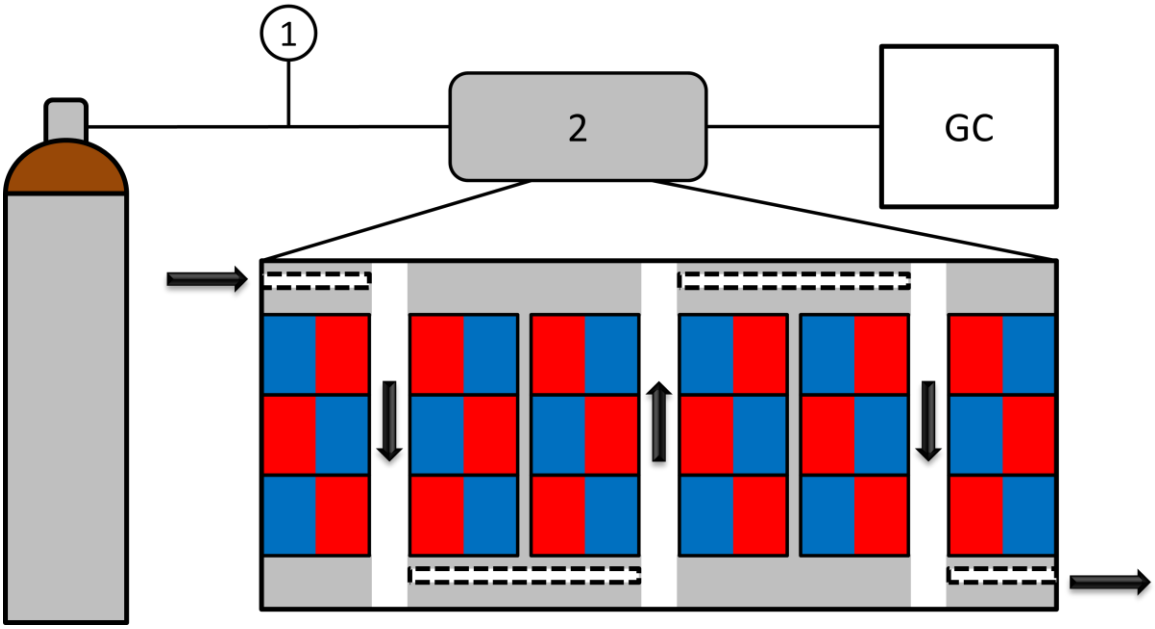


Figure 40. Schéma du dispositif « labyrinthe ». (1) Septum pour injecter un échantillon d'air. (2) dispositif « labyrinthe ».

Protocole expérimental :

Un débit constant d'hélium traverse le dispositif et achemine l'azote et l'oxygène contenus dans l'air injecté vers le chromatographe. Les conditions chromatographiques sont telles que, en l'absence du labyrinthe, un seul pic est détecté au GC.

Suite à l'injection d'un faible volume d'air (quelques centaines de microlitres) en amont du circuit aimanté, nous avons étudié le temps nécessaire pour détecter l'azote et l'oxygène au niveau du GC. S'il y a un ralentissement relatif de l'oxygène par rapport à l'azote à cause d'une rétention dans le parcours aimanté, deux pics de détections devraient être observés.

Résultats :

Les résultats obtenus avec ce dispositif n'ont pas été concluants. Aucune différence entre le temps de rétention de l'oxygène et de l'azote n'a été observée. Après la réalisation expérimentale, un calcul sur les dimensions de l'espace entre les aimants a été effectué. Pour le débit de gaz vecteur utilisé, 20 $mL.min^{-1}$, la section traversée par ce débit, 0,54 cm^2, était trop importante. En effet la vitesse du gaz était de l'ordre de $6{,}1 * 10^{-3}\ m.s^{-1}$. Or à cette vitesse-là l'écoulement est diffusif et, comme présenté au chapitre 3, dans le régime diffusif le champ magnétique n'est pas assez fort pour avoir une influence.

Un deuxième dispositif a donc été réalisé afin de remplir les critères dimensionnels. Mais la réalisation d'un labyrinthe avec ces dimensions a été jugée trop compliquée, alors nous avons réalisé une colonne linéaire de 50 cm de longueur entourée d'aimants de 2 mm de diamètre, avec un canal de passage d'un diamètre intérieur de 2 mm. Une photo montrant le cadre contenant les aimants est représentée en Figure 41. Le schéma du dispositif expérimental est représenté en Figure 42.



Figure 41. Photo du dispositif expérimental « colonne »

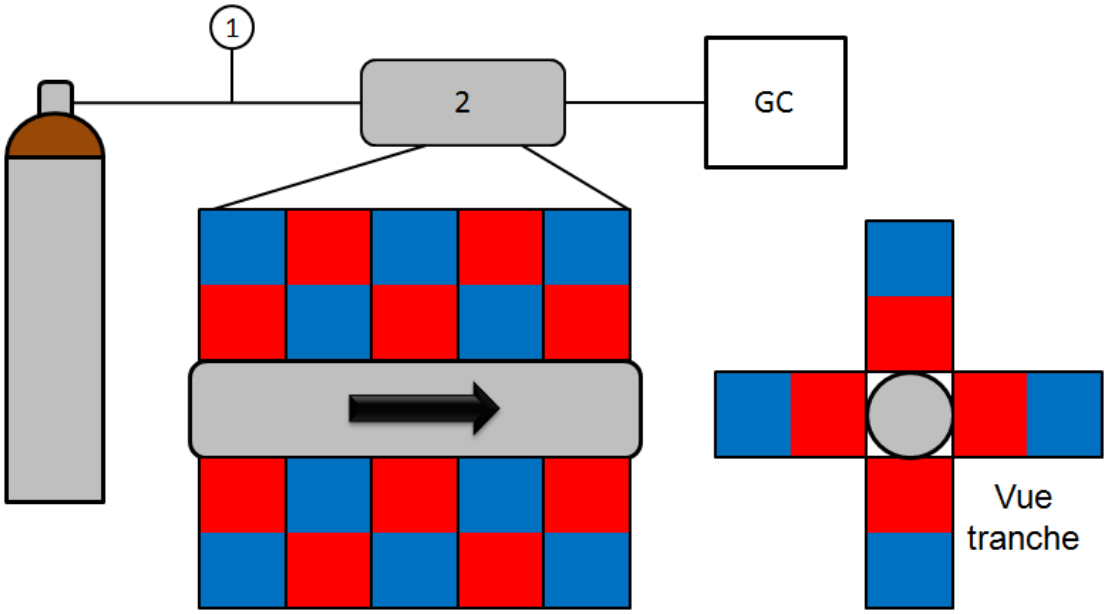


Figure 42. Dispositif expérimental « colonne ». (1) Septum pour l'injection d'un échantillon d'air. (2) Dispositif « colonne »

Comme les aimants sont dans une configuration de répulsion, c'est-à-dire que tous les pôles nord (ou sud) se font face, il a été nécessaire de les maintenir à l'aide de scotch pour qu'ils ne puissent pas bouger.

Protocole expérimental :

Tout comme le dispositif précédent, un débit de gaz vecteur traverse notre système pour arriver dans le chromatographe. Une injection d'un faible volume d'air (quelques centaines de microlitres) est réalisée en amont du dispositif avec les aimants.

L’interprétation des pics de détection permet de déterminer si le dispositif ralentit l’oxygène par rapport à l’azote et donc sépare les deux éléments.

Résultats :

Les résultats obtenus n’ont pas permis de faire de différence dans le temps de rétention de l’oxygène et de l’azote. Cette fois-ci les ordres de grandeur des énergies liées à la cinétique et le magnétisme étaient corrects, mais l’effet attendu n’a pas pu être mesuré. Deux hypothèses ont émergé de ce non-résultat. La première est qu’il faudrait une longueur de colonne et donc un nombre de pièges magnétiques beaucoup plus important pour commencer à observer le phénomène. La deuxième est que dans le cadre d’un écoulement dans un tube le débit est imposé et le champ magnétique ne peut ralentir l’écoulement du fluide. Il y a vraisemblablement des surpressions locales dues à la présence d’oxygène, qui agissent comme des pertes de charge. Le système garde la même vitesse d’écoulement imposé par le débitmètre, mais nécessitera un surplus d’énergie pour le faire. À partir du moment où il n’y a « qu’un seul » fluide qui se déplace avec une vitesse d’ensemble, il n’est pas possible de ralentir une molécule par rapport à une autre. Il est nécessaire que l’écoulement puisse se scinder en plusieurs parties. Une partie de l’écoulement sous l’influence du champ magnétique et l’autre sans. De cette manière, l’écoulement soumis au champ magnétique pourrait s’appauvrir ou s’enrichir en oxygène. Nous avons donc cherché à exploiter des procédés avec de multiples écoulements, comme c’est le cas dans les expériences trouvées en littérature.

5.5. EXPERIENCES AVEC ECOULEMENT MULTIPLE

Dans ce type de configuration, nous allons avoir plusieurs chemins possibles pour le fluide : en positionnant astucieusement les aimants, on a essayé de favoriser un chemin plutôt qu’un autre pour l’oxygène. Cette facilité pour l’oxygène de prendre un chemin permettrait donc d’enrichir au fur et à mesure notre débit en oxygène.

Le premier dispositif testé est à mi-chemin entre les expériences précédentes et celle avec des écoulements multiples. Un schéma du dispositif expérimental est représenté en Figure 43.

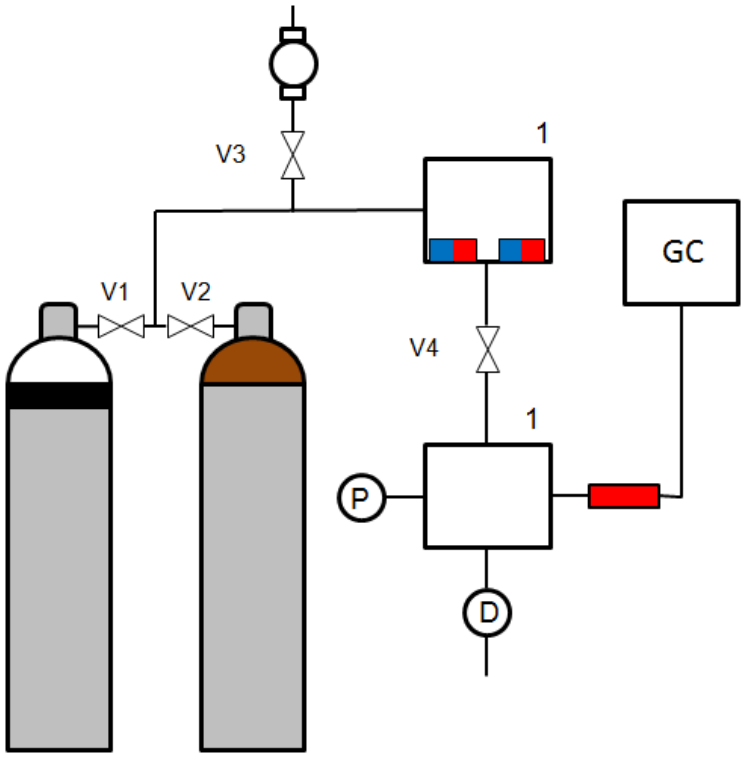


Figure 43. Schéma du dispositif expérimental avec deux réserves connectées par un tube. (1) Les deux réserves.

Protocole expérimental :

Deux réserves (1) sont reliées par un tube. À l'intérieur de la première réserve se trouve un système avec des aimants permanents produisant un champ magnétique au niveau de l'entrée du tube. On commence par faire le vide dans les réserves à l'aide de la pompe à vide, puis l'on ferme V3 et l'on remplit le système avec de l'hélium en ouvrant V2. On ferme V2 et on isole à présent la deuxième réserve en fermant V4 et on retire sous vide la première réserve en rouvrant V3. Ensuite on pressurise la première réserve avec de l'air reconstitué à une pression légèrement inférieure à celle de la deuxième remplie en hélium. De cette façon, lorsque V4 sera ouverte, le flux initial se dirigera de la deuxième réserve à la première. Une fois la pression entre les deux réserves homogènes, un débit constant est imposé en sortie de la deuxième réserve. Ainsi un flux maitrisé s'écoule entre les deux réserves. Après un certain temps, on isole de nouveau les deux réserves et à l'aide d'un ROLSI® on prélève un échantillon du gaz contenu dans la deuxième réserve pour l'analyser.

À première vue, l'écoulement peut être considéré comme « simple » puisque le flux passe à travers un tube. Mais le système magnétique se trouve dans la première réserve à

l'entrée du tube reliant les deux réserves. Il est donc possible qu'à l'intérieur de la première réserve, il y ait un écoulement plus complexe, permettant de ne laisser passer qu'un flux soumis au champ magnétique. La configuration des aimants utilisée favorise la présence d'oxygène à l'entrée du tube, donc en théorie, le débit traversant le tube devrait être enrichi en oxygène.

Résultats :

Plusieurs lots d'expériences avec différents débits, et une durée de l'expérience différente ont été réalisés. Les résultats obtenus sont décrits dans la Figure 44.

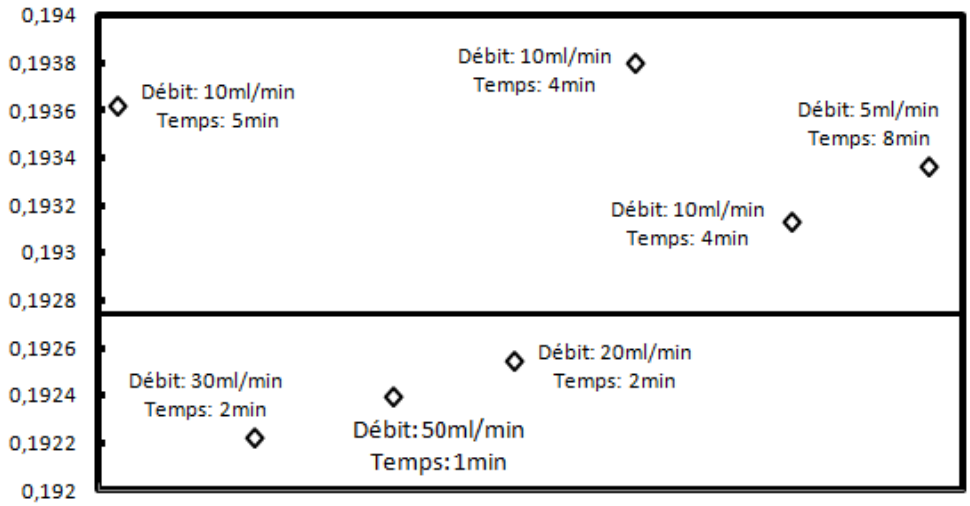


Figure 44. Rapport de la quantité de matière d'oxygène par rapport à l'oxygène+azote, contenue dans la deuxième cellule.
Le trait continu représente la composition de la bouteille d'air.

Deux observations principales ont pu être effectuées. La première est que les variations mesurées sont très faibles, à la limite de la répétabilité des expériences. Ce qui signifie que s'il y a un effet du champ magnétique sur la concentration en oxygène de l'écoulement, il est très faible. La deuxième est qu'une tendance semble se dégager. En effet, plus les débits sont faibles, et plus les valeurs en oxygène sont élevées. Ceci aurait tendance à démontrer que le prototype fonctionne. En effet, comme expliqué dans le chapitre 3, tout est question d'ajustement de l'intensité de l'énergie magnétique vis-à-vis de l'énergie cinétique. Le fait qu'un débit plus faible fournisse de meilleurs résultats est donc cohérent.

Au regard de la faible variation de concentration observée, nous avons décidé de tester d'autres configurations pour nous assurer que ces résultats sont bien dus au champ magnétique et non à la répétabilité du système. Une version un peu plus complexe a donc été construite.

Le deuxième dispositif testé est présenté en Figure 45. Une simulation de la répartition du champ magnétique est donnée en Figure 46.

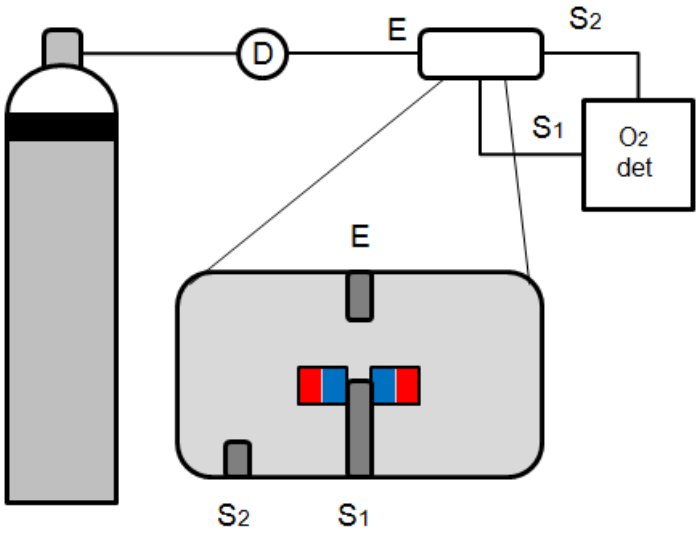


Figure 45. Dispositif expérimental avec deux sorties (S1 et S2)

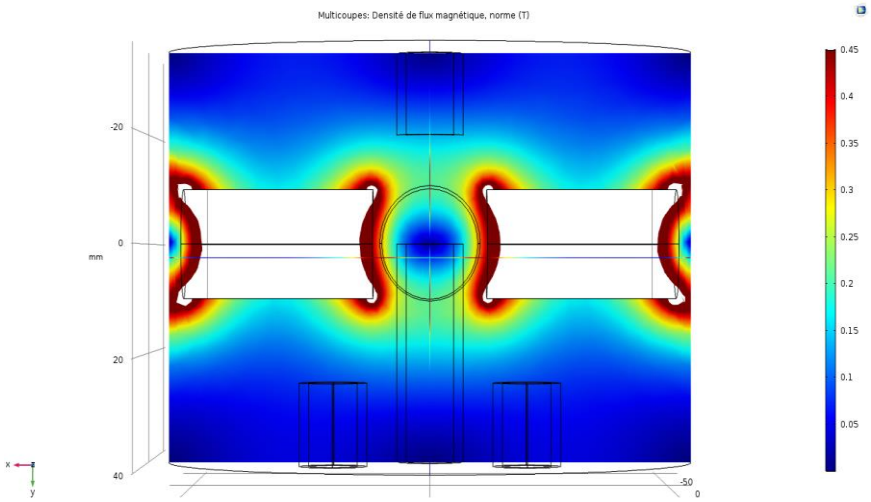


Figure 46. Répartition du champ magnétique calculé par simulation COMSOL

Protocole expérimental :

Dans ce dispositif, deux aimants permanents se font face en présentant la même polarité. C'est-à-dire que la face Nord du premier aimant fait face à la face Nord du deuxième aimant. Ils sont dans une configuration de répulsion, ce qui a pour conséquence de repousser les lignes de champs sur les bords des aimants, comme on peut le voir sur la Figure 48. Conceptuellement, cela aura pour conséquence de créer une zone de rétention de l'oxygène sur les parois des aimants, l'empêchant d'aller au centre.

Le dispositif est équipé d'une entrée pour le gaz et de deux sorties. L'entrée se situe à un centimètre des aimants, face à face avec la première sortie. Celle-ci est positionnée au centre des aimants, là où le champ magnétique est nul. La deuxième sortie se situe sur un côté, loin des zones de fort champ magnétique.

Un débit constant est imposé en entrée, mais aucun moyen de contrôle ne permettait de maitriser la proportion du flux sortant par chaque sortie. Les sorties sont branchées alternativement sur un détecteur d'oxygène de sécurité MSA. Vu la configuration des aimants, nous nous attendons à un appauvrissement en oxygène du débit central de la sortie 1.

Résultats :

Une diminution de 0,2 % de la teneur en oxygène entre la sortie 1 et la sortie 2 a été observée. Ce résultat va dans le sens escompté, mais la répétabilité de ce résultat n'était une nouvelle fois pas fiable. La vétusté et le manque de contrôle du dispositif réalisé ne permettaient pas d'avoir des résultats propres et clairs. En effet, la proportion des deux débits de sortie n'est pas contrôlée, l'étanchéité du système n'était pas parfaite, et le détecteur d'oxygène pas adapté pour ce genre de mesure.

Malgré tout, ce résultat nous a semblé encourageant et nous a poussés à concevoir encore de nouveaux dispositifs plus robustes pour mettre en évidence puis quantifier et caractériser le phénomène.

Le prototype suivant avait pour objectif de reprendre le concept « d'obstruction magnétique ». Afin d'avoir un meilleur contrôle sur les flux, le système n'est plus composé d'une enceinte avec une entrée et deux sorties, mais d'un canal se divisant en plusieurs branches (S1, S2). Un schéma du dispositif est présenté en Figure 47.

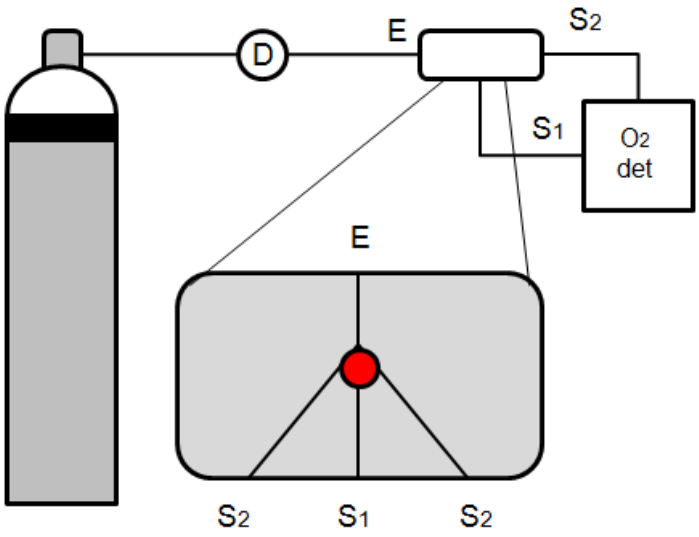


Figure 47. Schéma du dispositif avec multiples écoulements.
E : Entrée ; S1 et S2 : Les sorties

Protocole expérimental :

Tout comme le dispositif précédent, un débit constant d'air est injecté dans notre système. L'écoulement se scinde en plusieurs parties et chacune est analysée par un détecteur d'oxygène. Cette fois-ci, le détecteur d'oxygène n'est plus le détecteur de sécurité, mais un détecteur Ambra Sistemi Oxymet, récupéré par la suite. Ce détecteur permet de mesurer en continu la composition du débit, et d'effectuer une acquisition des valeurs mesurées sur ordinateur. De plus, la répartition du débit pour les différentes sorties a été réglée à l'aide de vannes et de débitmètres à bille. Bien que le contrôle ne soit pas parfait, il permet néanmoins d'avoir un ordre de grandeur sur la répartition des débits en sortie.

Le système magnétique est toujours constitué d'aimants permanents se faisant face en présentant la même polarité. La position des aimants est telle que conceptuellement, l'oxygène devrait privilégier les sorties 2 à la sortie 1.

Résultats :

Une campagne de mesure a été réalisée en utilisant un débit d'entrée de 40 $mL.min^{-1}$ et un débit en sortie 1 de 20 $mL.min^{-1}$. Un graphe représentant l'évolution de la concentration d'oxygène est représenté en Figure 48.

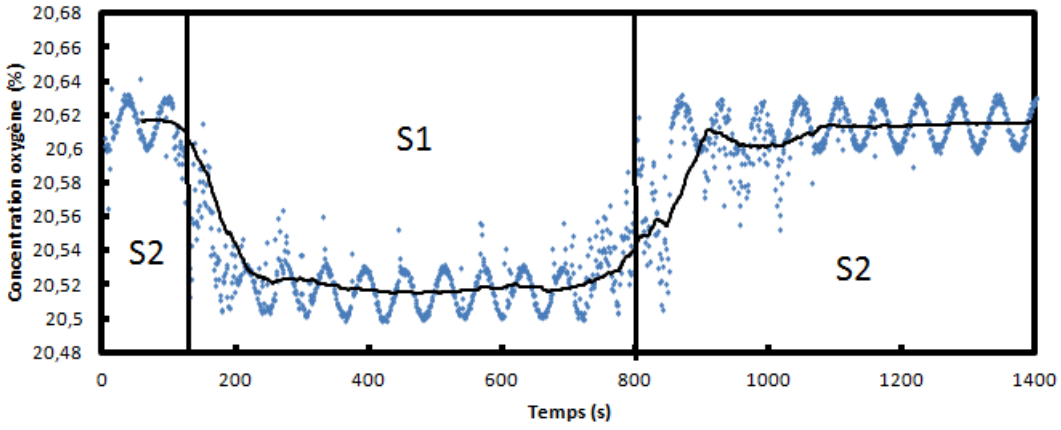


Figure 48. Évolution de la concentration en oxygène dans le temps en fonction de la sortie étudiée

On peut observer deux choses différentes. La première c'est que la réponse du détecteur évolue dans le temps avec une fréquence fixe, il faut donc faire une moyenne de la concentration lue pour obtenir une valeur fixe. La deuxième c'est qu'il semble y avoir deux valeurs différentes de la concentration en oxygène. Cette variation de concentration, d'à peu près 0,1 %, correspond au moment où nous avons interverti le détecteur d'une sortie sur l'autre. Il semble donc qu'il y a une différence de concentration entre les 2 sorties. Après plusieurs tests différents pour s'assurer de la reproductibilité du résultat il s'avère que cette différence n'est pas due à la sortie étudiée, mais à la nature du tube plastique qui sert aux connexions. L'un des tubes avait été immergé dans de l'eau et avait absorbé de l'humidité, cette humidité était relarguée en continu ce qui modifiait la composition globale de l'air arrivant à l'analyseur. Nous n'avons donc pas mesuré de différence de concentration en oxygène entre les deux chemins, ce dispositif n'a pas fourni les résultats escomptés. Il est possible également que la géométrie précise que requiert ce type de dispositif afin de s'assurer de la localisation des aimants, mais également l'intensité du champ magnétique soit responsable du manque de résultats. Dans l'objectif de simplifier le design du prototype, tout en augmentant au maximum l'intensité du champ magnétique, un autre dispositif a été mis au point.

Le dernier dispositif multi écoulement qui a été construit est un anneau avec deux chemins concentriques. Une photo du dispositif est représentée en Figure 49.

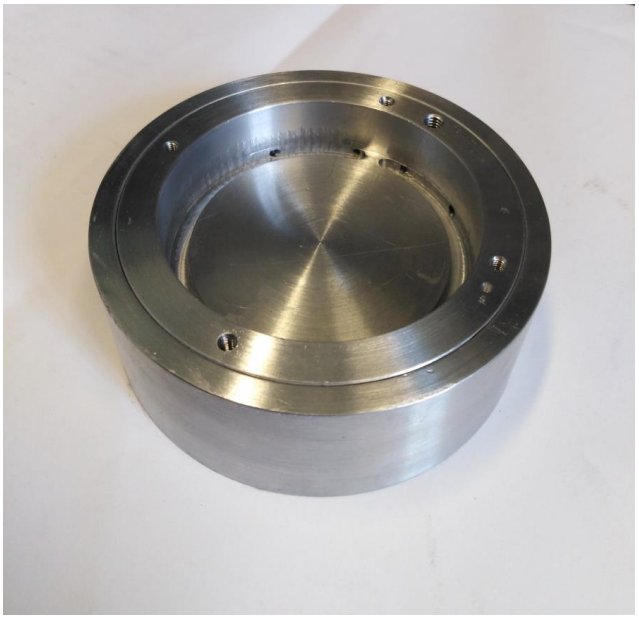


Figure 49. Photo du dispositif avec une géométrie concentrique

Les aimants sont situés au centre des anneaux en configuration répulsive. Ainsi un fort gradient de champ magnétique sera appliqué sur la périphérie des aimants circulaires. La position des aimants est faite de telle sorte que ce gradient magnétique se situe sur le chemin circulaire intérieur. L'oxygène aura donc tendance à rester sur le chemin intérieur alors que l'azote pourra aller plus facilement sur le chemin extérieur. Une simulation COMSOL du débit gazeux passant dans les chemins intérieurs et extérieur est donnée en Figure 50.

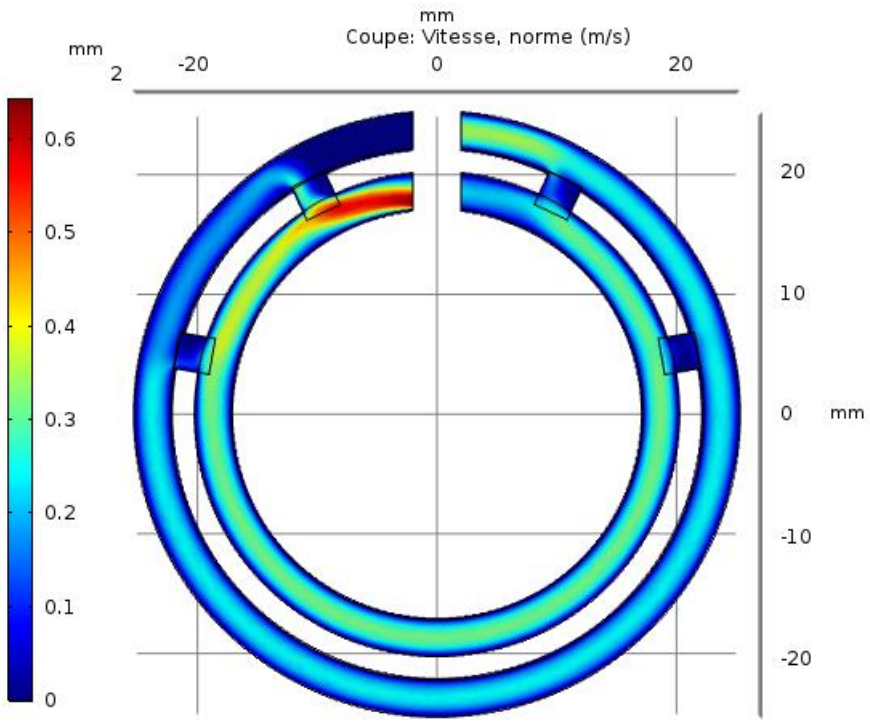


Figure 50. Modélisation COMSOL de l'écoulement dans les deux chemins concentriques

Résultats :

Rapidement, un défaut de fabrication a été mis en évidence. Une fuite mixant les deux sorties rendait impossible une quelconque mesure. Le dispositif n'a donc pas pu être évalué dans de bonnes conditions. Avant de se lancer dans la fabrication d'une nouvelle pièce, d'autres pistes ont été privilégiées laissant en suspens cette étude.

L'objectif de ce chapitre était de déterminer s'il était possible d'enrichir un écoulement d'air en oxygène grâce au champ magnétique. D'après la théorie, la phase la plus prometteuse pour y parvenir est la phase gaz, car les interactions entre les particules y sont moins importantes. Néanmoins nous avons tenu à effectuer des expériences en phase liquide pour nous en assurer. Des études de littérature présentent des résultats concluants, bien que faibles, pour un écoulement gazeux. Nous avons donc conçu différents prototypes afin de comprendre les conditions et paramètres importants pour parvenir à enrichir notre écoulement en oxygène. Deux lots d'expériences peuvent être identifiés. Ceux avec un écoulement unique à travers un tube, et ceux dont le fluide se sépare pour emprunter différents chemins. Dans un cas comme dans l'autre, nous n'avons

pas pu mettre en évidence de phénomènes clairs. La première hypothèse concernant ce non-résultat est que la vétusté de nos dispositifs et le manque d'approfondissement de chaque expérience nous ont empêchés de détecter un effet du champ magnétique sur la séparation des gaz de l'air. La deuxième hypothèse est que la puissance du champ magnétique généré par des aimants permanents avec la géométrie de nos dispositifs n'est pas suffisante pour séparer quantitativement les gaz de l'air.

La stratégie de la thèse consistant à mettre en évidence un premier phénomène en effectuant un large screening des méthodes nous a poussés à explorer d'autres pistes. L'approche que nous avons souhaité développer est celle des nanoparticules magnétiques, présentées dans le chapitre suivant.

6. NANOPARTICULES

La piste évaluée dans ce chapitre concerne les nanoparticules magnétiques, des oxydes de fer. Ces nanoparticules ont une dimension caractéristique entre 10 et 100 nm et ont une très grande susceptibilité magnétique et perméabilité magnétique. Certains utilisent le terme de « super-paramagnétique ». Ainsi ces nanoparticules, en plus de dévier les lignes de champ magnétique pour les concentrer en elles, produisent un moment magnétique dans le même sens que celui du champ magnétique extérieur. Tout comme l'oxygène, ces nanoparticules sont donc attirées par les champs magnétiques. La question posée est : est-il possible de se servir de ces nanoparticules comme d'un catalyseur ?

En effet les nanoparticules vont avoir plusieurs effets. Le premier est l'augmentation du rapport surface sur volume. Plutôt que de n'avoir qu'une surface d'un aimant il y aura une multitude de surfaces tout autour de chaque nanoparticule. L'effet du gradient magnétique est le plus intense au niveau de la surface. Il est donc intéressant de pouvoir augmenter le rapport surface sur volume pour pouvoir observer d'éventuels phénomènes de capture magnétique. Le deuxième effet est sur la grandeur du gradient en elle-même. La nanoparticule, comme son nom l'indique, est de taille nanométrique, donc l'évolution du champ magnétique produit par ces nanoparticules se fera également sur une échelle nanométrique. Le gradient en sera donc beaucoup plus intense, ce qui augmentera la force de capture magnétique. Le dernier point concerne la manière d'utiliser ces nanoparticules. On peut les utiliser sous forme de poudre, ou bien comme dopant dans des matrices de polymères ou encore en suspension dans des fluides (ferrofluides). Lorsque l'on souhaite créer un ferrofluide, il faut, en plus de la nanoparticule magnétique, additionner un surfactant qui s'accroche à la nanoparticule et qui rende celle-ci soluble dans le liquide que l'on souhaite utiliser. Nous pourrions donc envisager de choisir judicieusement ce surfactant pour favoriser au préalable une liaison entre l'oxygène et la nanoparticule, qui serait renforcée en présence de champ magnétique. La structure des nanoparticules et des ferrofluides est très étudiée en littérature [49] [50]. En effet l'usage de ces nanoparticules en particulier dans le cadre de ferrofluide se diversifie. Elles sont évaluées dans des domaines divers : pour les thérapies hyperthermiques dans la lutte contre le cancer [51], pour délivrer des médicaments [52] ou encore l'étanchéité dynamique [53].

Les études que nous souhaitions réaliser autour de cette thématique peuvent se classifier en deux catégories. Premièrement nous avons décidé de commencer par reprendre les expériences réalisées précédemment, y compris les études thermodynamiques, en les adaptant avec des nanoparticules, pour pouvoir augmenter l'effet et peut-être être capables de quantifier les phénomènes. Puis, nos attentions se sont focalisées sur de nouvelles études conçues en s'appuyant sur la configuration et la géométrie offertes par les nanoparticules et les ferrofluides.

6.1. ADSORPTION

L'utilisation des nanoparticules permet de prendre en compte une approche basée sur l'adsorption d'un gaz sur une surface solide. L'interaction magnétique entre une molécule d'oxygène et une nanoparticule pourrait avoir un impact sur la cinétique d'adsorption et donc sur la sélectivité.

Différentes études sont reportées dans la littérature autour de l'utilisation des MOF (Metal-Organic Framework) magnétiques comme technique d'extraction [6] [7]. Dans ces études, l'utilité du champ magnétique est de pouvoir collecter de manière rapide les MOF qui sont en suspensions dans un liquide. En effet il suffit simplement d'approcher un aimant de la solution pour attirer et agglomérer les MOF. L'application de ces composés hautement poreux se trouve principalement dans l'extraction de métaux lourds dans un environnement liquide (pour effectuer un dosage par exemple). Le métal est adsorbé par le MOF, puis le MOF est isolé grâce à un champ magnétique pour l'attirer du reste du mélange et enfin le métal est restitué par désorption. Actuellement, notre recherche bibliographique a montré l'absence d'études concernant l'utilisation des MOF pour adsorber les molécules d'oxygène.

D'autres études s'intéressent à la capacité d'adsorption des nanoparticules de différents gaz [54] ainsi qu'à la modélisation moléculaire du phénomène [55].

Par rapport à la séparation des gaz de l'air à l'aide d'un procédé s'apparentant à des procédés d'adsorption type PSA, nous avons pu trouver une présentation sur internet d'un projet d'un laboratoire américain, ITN Energy System [56]. Le document trouvé sur internet n'étant qu'une présentation dont le contexte n'est pas stipulé et les éventuels papiers/comptes-rendus étant confidentiels, nous n'avons pas eu accès à l'ensemble de

leur étude, descriptions de leur expérience et de leurs limites. En revanche la présentation expose suffisamment d'éléments pour comprendre le fonctionnement général de leur dispositif. Celui-ci est présenté en Figure 51.

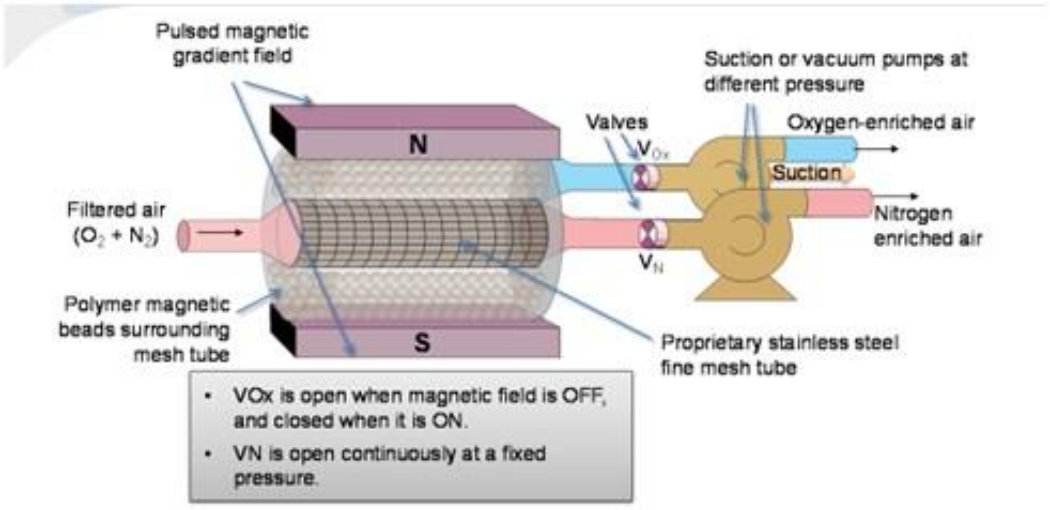


Figure 51. Dispositif expérimental utilisé par ITN [56]

Le dispositif est principalement constitué par deux tubes concentriques, deux électroaimants et 2 pompes. Le tube intérieur est connecté à l'alimentation en air du dispositif, il est finement percé et connecté à une première pompe. Le volume entre les deux tubes est rempli par des billes polymères microscopiques et fortement paramagnétiques ; le tube extérieur est lui connecté à une deuxième pompe. Les 2 tubes sont installés entre les deux électroaimants qui sont alimentés à l'aide d'un courant alternatif.

Le fonctionnement est assez simple. De l'air gazeux circule dans le tube intérieur. Lorsque les électroaimants sont mis sous tension, ils génèrent un champ magnétique qui est « propagé » par les billes polymères. Les molécules d'oxygènes qui sont attirées entre les deux tubes entre deux cycles de la deuxième pompe sont maintenues par le magnétisme entre les billes polymères, enrichissant l'air stagnant dans le tube extérieur. En sortie, la pompe qui prélève ce qui circule dans le tube intérieur assure un débit permanent, car elle fonctionne en continu. La deuxième pompe collecte le contenu du tube extérieur et est activée seulement après avoir mis hors tension les électroaimants au moment de récupérer l'oxygène qui s'est accumulé dans le volume entre les 2 tubes grâce à l'application du champ magnétique.

Par rapport aux paramètres importants présentés par l'étude dans la section 5.2., il faut donc rajouter les paramètres de la description des deux phases du procédé, la fréquence du passage de l'une à l'autre et la forme de l'impulsion du courant pour les électroaimants. Les résultats obtenus pour le flux enrichi en oxygène en fonction de différents paramètres sont présentés en Figure 52.

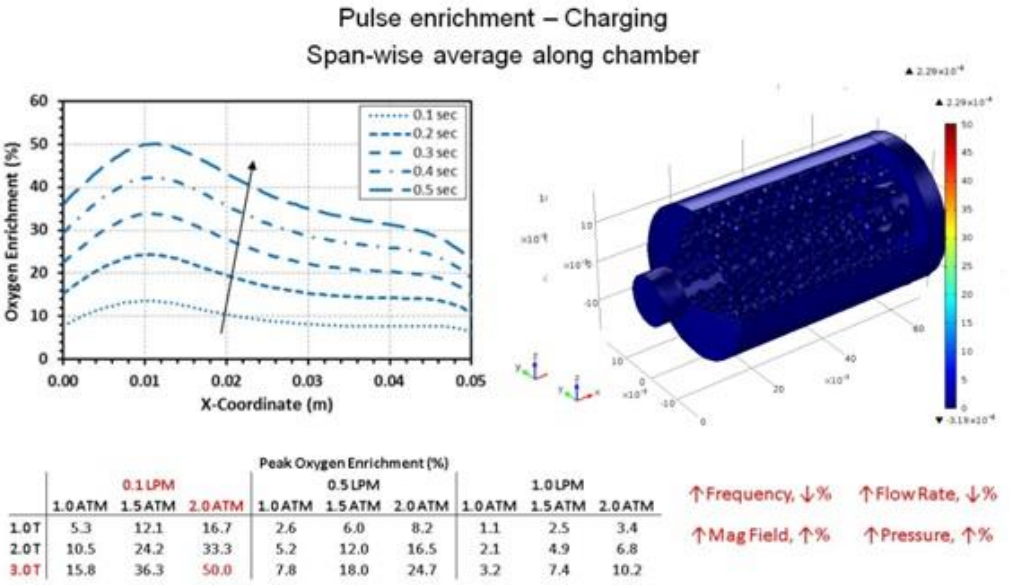


Figure 52. Étude paramétrique de l'enrichissement en oxygène suivant la pression, le champ magnétique et la fréquence [56]

Dans le cas le plus favorable, une augmentation de la teneur en oxygène de 50 % dans a été obtenue (passant de 20 % à 30 % en oxygène). Autant le résultat est intéressant dans l'absolue, autant la sensibilité des résultats aux paramètres est prometteuse. Il y a un réel potentiel d'amélioration sur le résultat en trouvant la combinaison optimale des différents paramètres, qui serait très certainement liée à la géométrie du dispositif expérimental. Les tendances d'évolution de l'enrichissement en fonction des paramètres sont présentées dans l'étude comme indépendantes, or il est probable qu'il y ait un optimum pour chaque paramètre. En effet à part le champ magnétique qui augmentera toujours l'effet de séparation sur les molécules d'oxygènes, tous les autres paramètres interviennent dans plusieurs phénomènes en compétition. Par exemple une augmentation de la pression du gaz d'alimentation sera suivie par une augmentation de sa densité à débit constant, ce qui a une conséquence positive (augmentation de l'effet du champ magnétique) et une négative (les interactions interparticulaires accrues).

Dans cette étude nous n'avons malheureusement pas accès aux limites d'un tel dispositif, par exemple quel pourcentage du flux entrant représente le flux enrichi en oxygène ? Est-ce que l'on récupère 50 %, 10 %, ou 1 % du flux entrant ? De même est-ce qu'il y a une limite à l'enrichissement avec un tel dispositif ou pouvons-nous espérer obtenir des puretés proches des 99,99 % ?

Pour conclure sur cette étude, la méthode présentée est plus qu'intéressante en termes de conception du procédé, mais au vu du « peu » d'éléments descriptifs nous serions obligés de reprendre leur étude (ou d'adapter leur dispositif expérimental) pour comprendre exactement chaque phénomène.

6.2. ETAT DE L'ART – MEMBRANES MAGNETIQUES

Une autre manière d'utiliser les nanoparticules est de les inclure dans une matrice polymère pour procurer une propriété magnétique à une membrane.

Un groupe de recherche polonais s'est déjà penché sur la possibilité d'inclure des particules magnétiques dans un procédé de séparation des gaz de l'air [57] [58] [59] [60] [61] [62] [63]. Ils se sont posé la question de la capacité de magnétiser des membranes polymères pour faciliter le passage de l'oxygène à travers celle-ci. Pour ce faire ils prennent un aimant en néodyme qu'ils démagnétisent, puis le broient en fines particules. Ces fines particules sont mélangées avec un polymère encore liquide puis il est solidifié en membrane. Les particules de néodymes sont par la suite remagnétisées. Le concept de leur expérience pour caractériser l'effet de cette magnétisation est décrit en Figure 53.

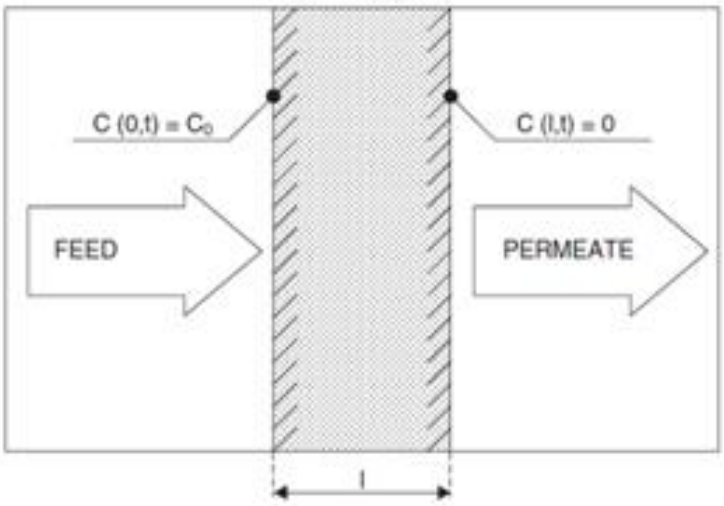


Figure 53. Schéma du dispositif expérimental de diffusion à travers une membrane magnétique. [64]

Un flux d'air est imposé d'un côté de la membrane, sa composition est censée être constante dans le temps, de l'autre côté de la membrane une différence de pression est maintenue, de manière à instaurer un écoulement à travers la membrane. Différents tests avec différentes matrices de polymère, et différentes concentrations de particules de néodyme ont été réalisés au cours des années. L'un des résultats obtenus pour l'un des matériaux polymères est présenté en Figure 54.

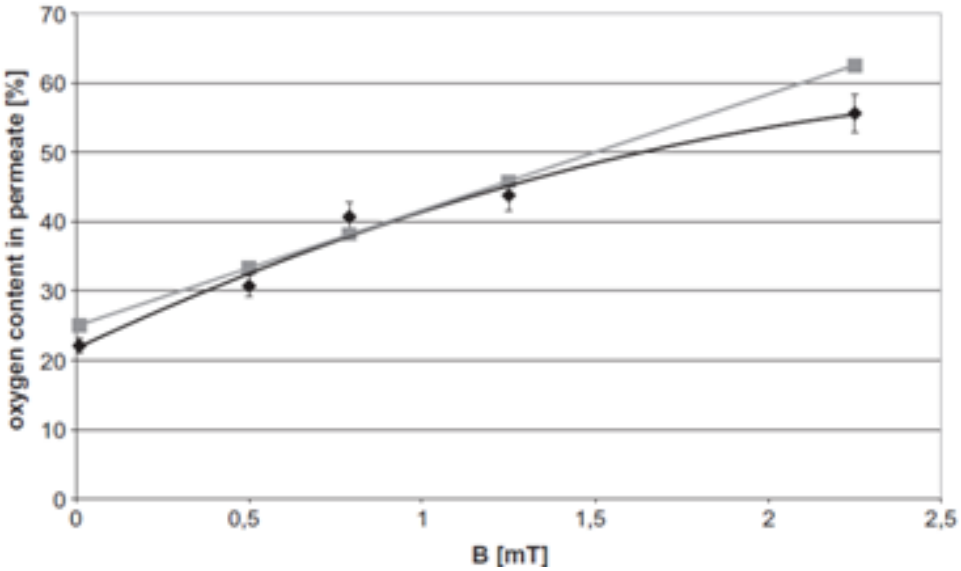


Figure 54. Évolution de la concentration en oxygène dans le perméat en fonction de l'aimantation de la membrane. [64]

En noir les points expérimentaux, en gris le modèle calé sur ces points expérimentaux

Ce graphe représente l'évolution de la concentration en oxygène dans le perméat en fonction de l'aimantation de la membrane. La courbe noire correspond aux données expérimentales, tandis que la courbe grise correspond à un modèle théorique corrélé à partir de leurs données. Cette aimantation correspond au champ magnétique mesuré à la surface de la membrane et traduit directement la concentration de particules de néodyme dans la membrane. Les résultats sont très intéressants, car ils démontrent une corrélation directe entre concentration en oxygène dans le perméat et champ magnétique. Les valeurs obtenues, ~55 % dans le meilleur cas, sont d'ailleurs significatives.

Dans leurs différents articles, cette équipe tente d'établir un modèle théorique pour expliquer l'influence des particules de néodyme sur la concentration en oxygène du perméat. Leur calcul leur a suggéré que la force magnétique entre les particules de néodyme et les molécules d'oxygène n'est pas suffisante pour expliquer l'augmentation de la cinétique de déplacement qu'ils observent. Le résultat est donc issu de phénomènes plus complexes, peut-être combinés. La déformation locale du polymère est l'hypothèse privilégiée actuellement.

Deux autres groupes de recherches se sont également intéressés à l'étude de la sélectivité de membranes magnétiques. Madaeni et son groupe [65] ont préparé des membranes magnétiques en appliquant des traitements de surface magnétique sur des membranes PES (Polyethersulfone). En fonction de la manière d'effectuer ce traitement de surface, ils ont obtenu une sélectivité de 100 %. Raveshiyan et son équipe [66] ont préparé une membrane magnétique en incluant des particules de fer dans une membrane PS (Polysulfone). Dans leur cas ils ont réussi à augmenter d'un facteur deux la sélectivité de la membrane.

Ces études semblent toutes démontrer que la présence de micro/nanoparticules magnétique permet d'augmenter significativement la sélectivité d'une membrane. Même si leurs études ne mettent pas en évidence le procédé exact qui permet ce résultat, la concordance de leurs résultats est très prometteuse.

Au regard du temps imparti pour la thèse, il n'a pas été possible de lancer une campagne de test avec des membranes magnétiques. Nous ne disposions pas des outils et du savoir-faire pour réaliser ces membranes. En revanche nous avons essayé de produire d'autres expériences qui s'apparentent à des procédés membranaires pour essayer de déterminer l'origine de l'impact du champ magnétique sur la perméation de l'oxygène.

6.3. DIFFUSION A TRAVERS DES NANOPARTICULES

L'étude suivante a été réfléchie sur la base de l'état de l'art. L'objectif était d'essayer de réaliser une expérience simulant le passage d'air à travers une membrane magnétique. La première réflexion a été de réaliser une membrane magnétique liquide. En effet, nous pouvons créer un ferrofluide en dissolvant des nanoparticules magnétiques dans un solvant. Ce ferrofluide peut être maintenu en film fin et étanche entre deux aimants par exemple. Le mécanisme de diffusion à travers cette membrane liquide serait basé sur la solubilité des gaz et la vitesse de diffusion dans le ferrofluide. Le premier souci de cette méthode réside dans la capacité à maintenir un volume et une épaisseur constants, car le film liquide aura tendance à s'évaporer. Le deuxième inconvénient concerne le contrôle des débits. Étant donné que, contrairement à une membrane solide où la surpression d'un côté de la membrane ne risque pas de la détruire, dans le cas d'un film liquide, il va se déformer, voire se percer si la surpression est trop importante. Ces différents éléments techniques nous ont poussés à abandonner l'idée, bien qu'intéressante d'un point de vue théorique.

Nous nous sommes alors tournés vers une autre expérience pour étudier l'impact de nanoparticules et de champ magnétique sur la diffusion de l'oxygène. Pour cela nous avons créé un volume de nanoparticules compactées, créant ainsi un pseudo milieu continu poreux. En étudiant la cinétique de diffusion de l'air à travers ce milieu poreux, avec et sans champ magnétique, nous espérions être capables d'en mesurer l'impact du champ magnétique. Le premier dispositif utilisant ce lit fixe de nanoparticule est décrit en Figure 55.

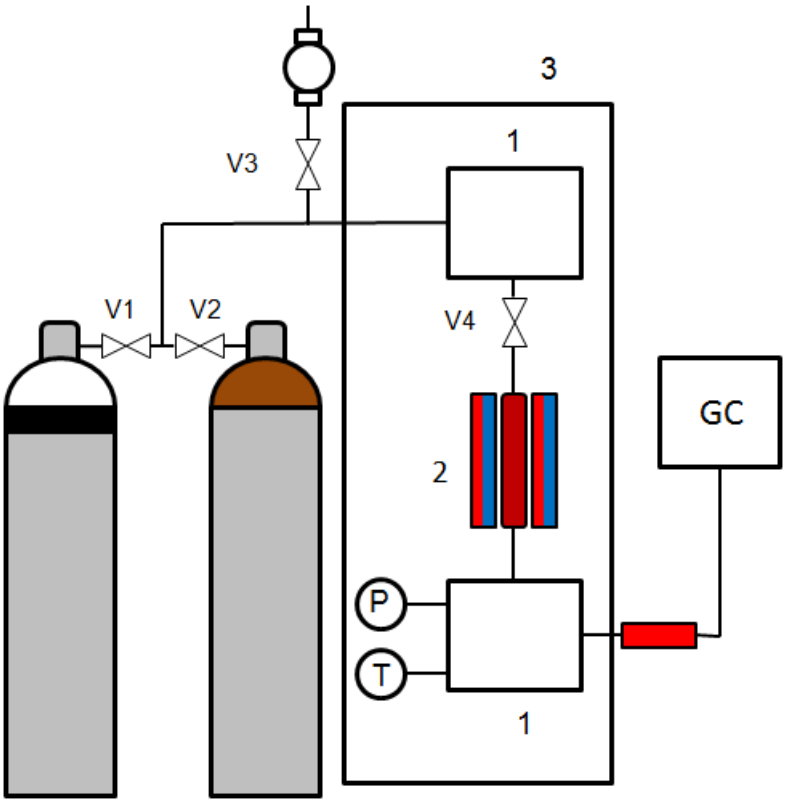


Figure 55. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de diffusion à travers les nanoparticules.

(1) Réserve, (2) Lit fixe de nanoparticules entouré d'aimants, (3) enceinte à air

Protocole expérimental :

Deux volumes (1) sont raccordés par un tube contenant le lit fixe de nanoparticules. Ce système se trouve dans une enceinte à air (3) pour contrôler la température, fixée à 30°C. On commence par tirer sous vide le système, puis on remplit les deux réserves avec de l'hélium. On ferme la vanne V4 pour pouvoir retirer sous vide la première réserve, qui est ensuite pressurisée avec de l'air reconstitué. La pression dans la première réserve est légèrement inférieure que dans la deuxième, de telle sorte que le débit initial se fasse de la deuxième réserve à la première lorsque l'on ouvre la vanne V4. Ponctuellement, un échantillon du gaz contenu dans la deuxième réserve est prélevé à l'aide d'un ROLSI et analysé au chromatographe. L'analyse du rapport oxygène sur azote permet de déterminer la cinétique de diffusion à travers les nanoparticules. Dans cette expérience, la présence de champ magnétique a été réalisée à l'aide d'aimants permanents (2) positionnés autour du tube contenant les nanoparticules.

Résultats :

Trois tests avec champ magnétique et trois sans champ magnétique ont été effectués. Le résultat de ces tests est représenté en Figure 56.

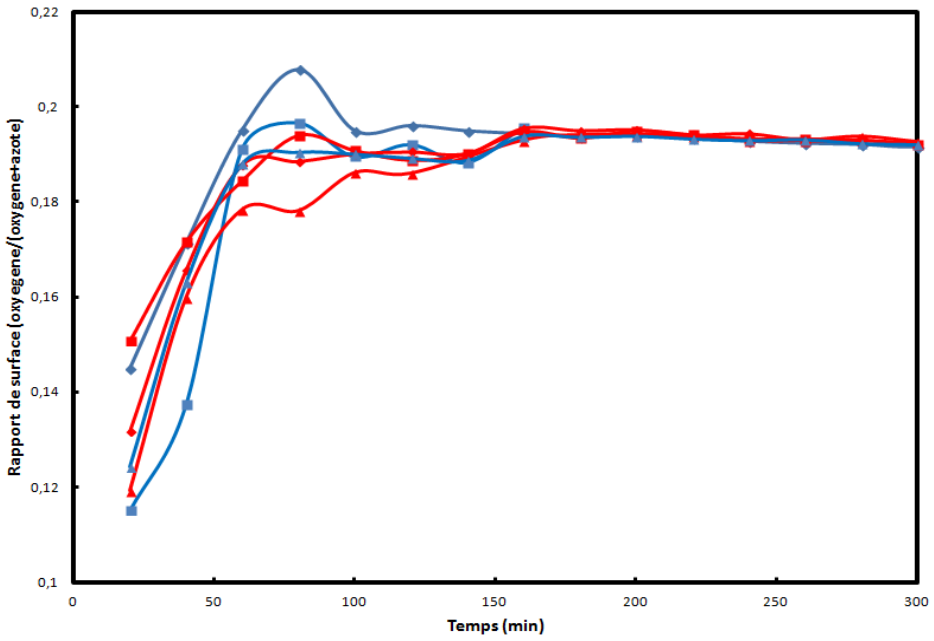


Figure 56. Évolution du rapport de surface entre l'oxygène et l'azote en fonction du temps. En rouge : sans champ magnétique, en bleu : avec champ magnétique

Chaque symbole correspond à une expérience caractérisée par des conditions initiales différentes. À première vue il est impossible de dégager une tendance et de la relier au champ magnétique. Le comportement semble identique avec et sans champ magnétique. Deux hypothèses ont été émises concernant l'évolution initiale de la concentration d'oxygène.

- La première concerne l'étalonnage. Ces mesures n'ont pas été étalonnées, et il est possible que le détecteur du GC ne réagisse pas de la même façon pour de faibles quantités de matière, ce qui pourrait se traduire en une sous-estimation de la quantité d'oxygène détecté.

- La deuxième hypothèse concerne un régime de saturation. Il est possible que dans la première heure d'expérience, les nanoparticules retiennent de l'oxygène, par adsorption par exemple, et que l'oxygène passe aussi bien que l'azote une fois les sites saturés.

Par conséquent, nous avons décidé d'apporter des modifications au dispositif expérimental pour essayer de l'améliorer afin de trouver une configuration nous permettant de déceler des différences entre les modes « sans » et « avec » champ magnétique. Nous nous sommes focalisés sur la manière d'appliquer le champ magnétique au système, ce qui nous a amenés à remplacer l'aimant permanent par une bobine électromagnétique. Cette bobine nous a permis d'atteindre des valeurs de champ magnétique plus intenses et un champ mieux localisé. Le schéma du dispositif expérimental est représenté en Figure 57.

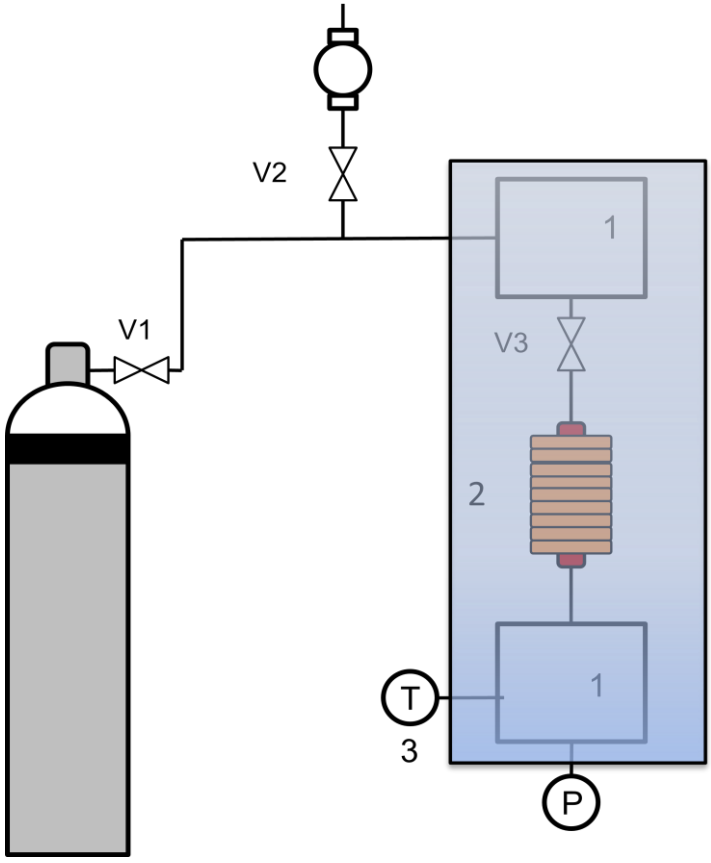


Figure 57. Schéma du dispositif expérimental de diffusion à travers un lit fixe de nanoparticules avec un électroaimant.
(1) Réserves, (2) Lit fixe de nanoparticules entouré d'un électroaimant, (3) Bain thermostaté

Protocole expérimental :

Le protocole expérimental est sensiblement identique à l'étude précédente. Néanmoins, il contient une différence majeure, car nous avons étudié l'évolution de la pression dans la deuxième cellule avec le temps, au lieu d'analyser par GC des

échantillons prélevés dans une réserve initialement remplie d'hélium. À l'état initial, la deuxième cellule est donc sous vide tandis que l'on pressurise la première cellule. À l'aide d'une pompe ISCO, la pression dans cette cellule est maintenue constante. Le système est plongé dans un bain thermostaté (3) afin de contrôler l'échauffement dû à la bobine. La mesure de cinétique de diffusion à travers le lit de nanoparticules s'effectue à travers la mesure de la pression dans la deuxième cellule. La force motrice décroit peu à peu au fur et à mesure que la deuxième cellule se pressurise. Étant donné que la force motrice est directement corrélée à la pression dans la deuxième cellule, il est donc possible de comparer et d'analyser différents tests en incluant cette variable. Contrairement au cas avec l'analyse des échantillons, il n'est pas possible de faire la différence entre l'oxygène et l'azote, ce qui nous impose de travailler avec les gaz purs et comparer les résultats.

Résultats :

Un premier lot d'expériences a été réalisé avec de l'oxygène pur. L'évolution de la pression dans la deuxième cellule est représentée en Figure 58. Ces résultats semblent montrer une influence du champ magnétique sur la cinétique de diffusion à travers le lit fixe de nanoparticules.

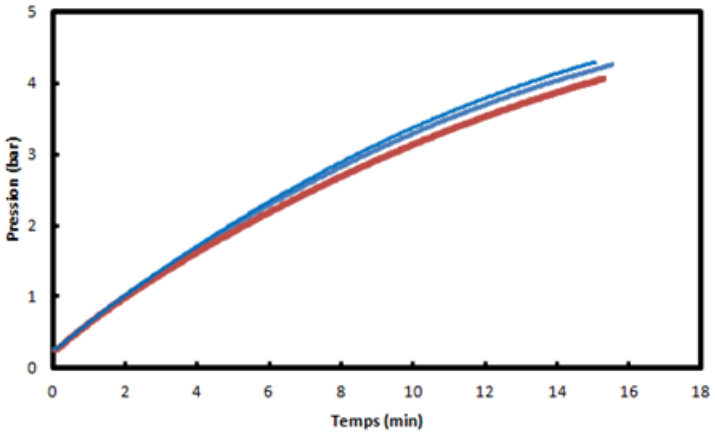


Figure 58. Évolution de la pression en oxygène dans la deuxième cellule du dispositif en Figure 57, en bleu sans champ magnétique, en rouge avec champ magnétique

Un deuxième lot d'expérience a ensuite été réalisé avec de l'azote pour vérifier que ce résultat était bien lié aux propriétés magnétiques de l'oxygène. Ces résultats sont

présentés en Figure 59. Ces résultats semblent montrer que la cinétique de diffusion de l'azote n'est pas impactée par la présence du champ magnétique.

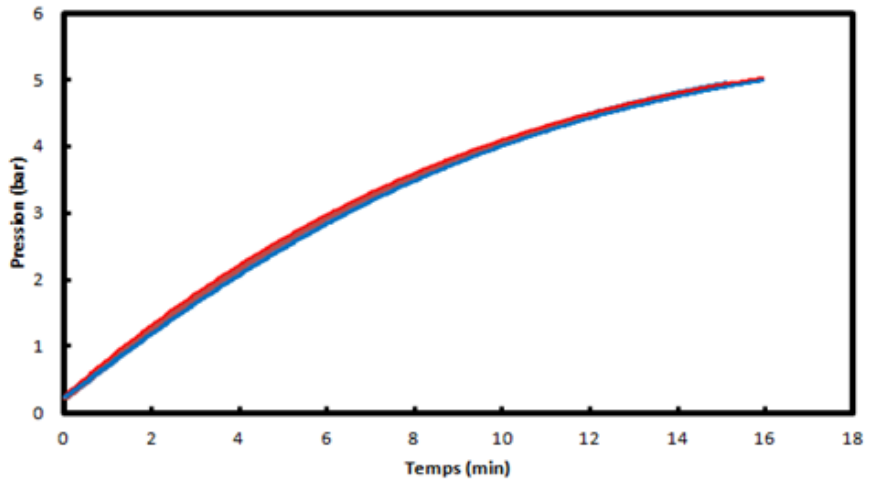


Figure 59. Évolution de la pression en azote dans la deuxième cellule du dispositif en Figure 57, en bleu sans champ magnétique, en rouge avec champ magnétique

Une autre campagne de mesure a été effectuée avec de l'air reconstitué et dont les résultats sont présentés en Figure 60.

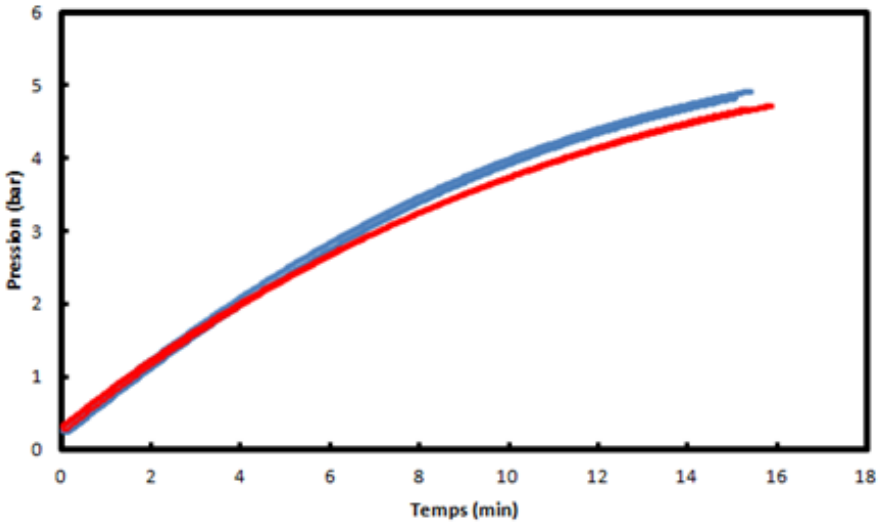


Figure 60. Évolution de la pression en air dans la deuxième cellule du dispositif en Figure 57, en bleu sans champ magnétique, en rouge avec champ magnétique

On retrouve une influence du champ magnétique sur la cinétique de diffusion de l'air à travers le lit fixe de nanoparticules magnétiques. Il semble donc que nous soyons témoins d'un effet positif du champ magnétique entre l'oxygène et les nanoparticules.

Afin de quantifier ce résultat, nous avons mis en place un nouveau protocole expérimental. Plutôt que d'effectuer une évolution complète de la pression avec et sans champ magnétique, nous avons réalisé des on/off avec la bobine au cours d'une même expérience afin d'observer la différence dans l'évolution de la pression avec et sans champ magnétique. Pour visualiser au mieux l'influence du champ magnétique en prenant en compte l'évolution de la force motrice dans le temps, nous avons étudié la variation de la dérivée de la pression avec le temps en fonction de la pression dans la deuxième réserve. Une représentation de cette évolution est représentée en Figure 61.

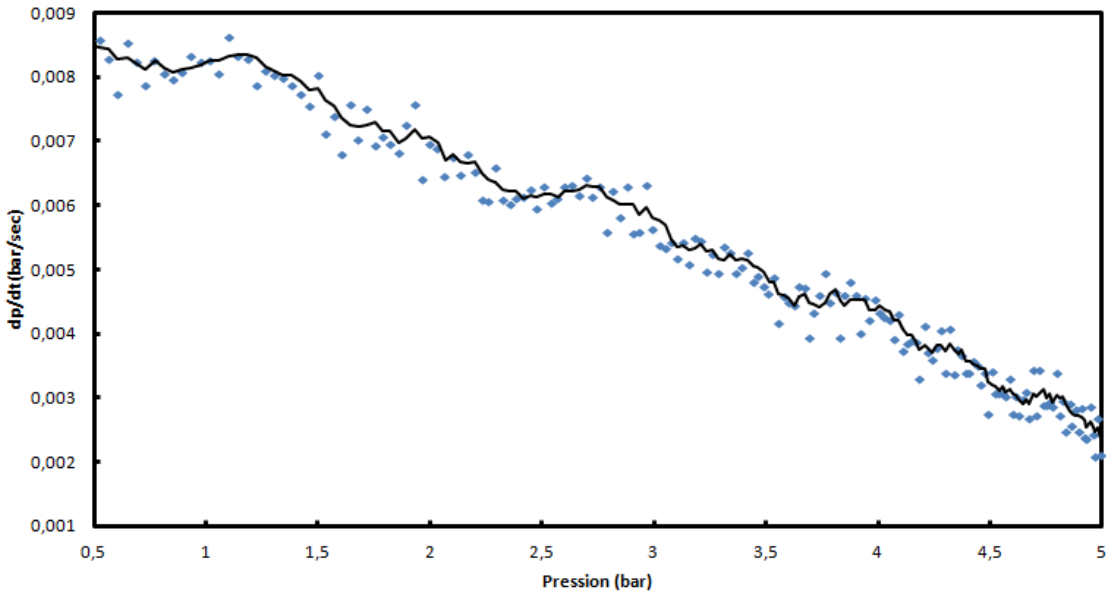


Figure 61. Variation de l'évolution de la pression dans le temps en fonction de la pression

On peut observer des ruptures de pente qui correspondent aux alternances avec et sans champ magnétique. L'effet du champ magnétique sur la cinétique de diffusion est donc bien repérable. Pour quantifier son effet, chaque portion de courbe est corrélée avec une droite pour déterminer un coefficient directeur. Un exemple est représenté en Figure 62.

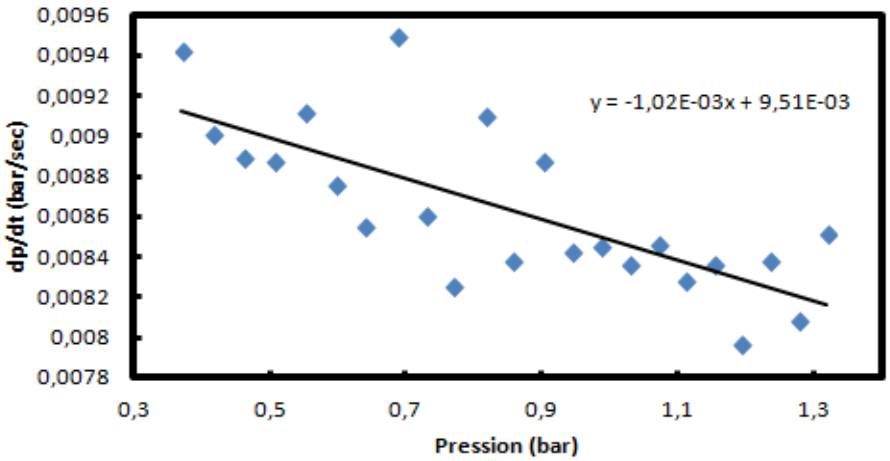


Figure 62. Variation de l'évolution de la pression dans le temps en fonction de la pression sur un demi-cycle de l'alimentation de la bobine

Une fois les différents coefficients directeurs mesurés avec et sans champ magnétique pour des flux d'azote et d'oxygène, nous les avons regroupés dans un même graphique pour les comparer et estimer l'impact respectif du champ magnétique sur la diffusion de l'azote et l'oxygène à travers le lit fixe de nanoparticules. Ces données sont regroupées dans la Figure 63.

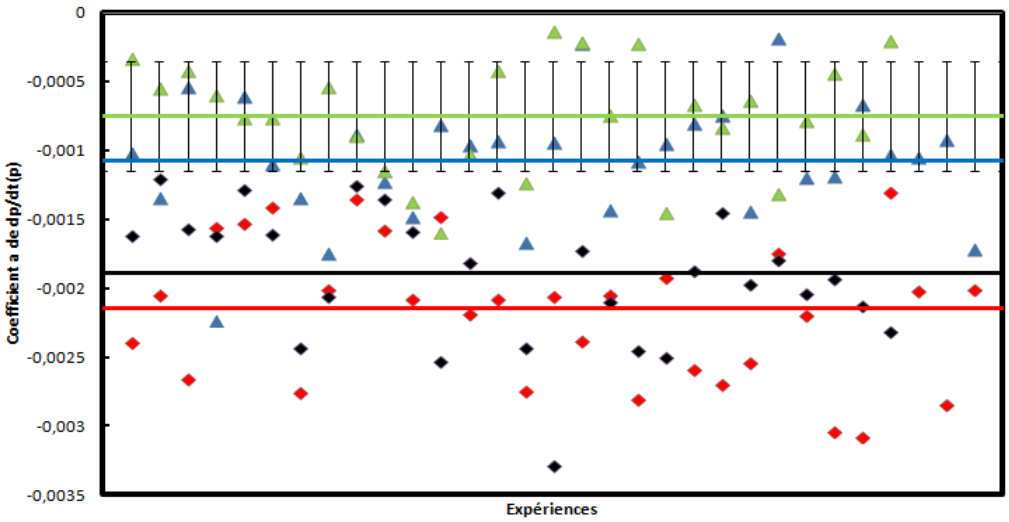


Figure 63. Coefficient directeur de la variation de la pression avec le temps en fonction de la pression.

En vert : azote sans champ magnétique ; en noir : azote avec champ magnétique ; en bleu : oxygène sans champ magnétique ; en rouge oxygène avec champ magnétique. En trait plein, la moyenne des différentes mesures.

Les barres d'incertitudes correspondent à l'écart type des mesures pour l'azote sans champ magnétique. Ce que nous indique cette comparaison est multiple. Tout d'abord on observe un décalage entre l'oxygène et l'azote aussi bien avec que sans champ magnétique. Ceci tend à dire que la diffusion de l'azote est plus facile à travers le lit fixe de nanoparticules que l'oxygène. Cela peut être dû à la taille des molécules ou d'une interaction plus importante entre les nanoparticules et l'oxygène qu'avec l'azote.

Le deuxième élément est que l'influence du champ magnétique sur la diffusion de l'azote et de l'oxygène à travers le lit fixe de nanoparticules semble être symétrique. En effet les variations observées sont du même ordre de grandeur et complètement incluses dans l'écart type lié à la répétabilité de nos mesures. Il est donc impossible de déterminer si le champ magnétique a un effet supplémentaire sur la diffusion de l'oxygène. Les résultats observés précédemment semblaient donc être le fruit du « hasard » d'un nombre de données insuffisantes pour pallier les problèmes de répétabilité, en réalisant d'autres tests, nous avons pu confirmer que le comportement singulier observé pour l'oxygène et l'air se retrouvait également avec de l'azote pur.

Cette méthode présente un inconvénient : celui de ne pas avoir une force motrice constante. En effet la pression en amont est constante, mais la pression en aval évolue dans le temps. C'est à cause de cela que nous sommes obligés d'effectuer des corrélations linéaires des dérivées de la pression avec le temps en fonction de la pression pour effectuer le traitement des données. Ce traitement de données est source d'incertitudes et de complication dans son analyse.

Alors une autre configuration a été évaluée et testée afin de s'affranchir de la variation de la force motrice. Un descriptif du nouveau dispositif est représenté en Figure 64.

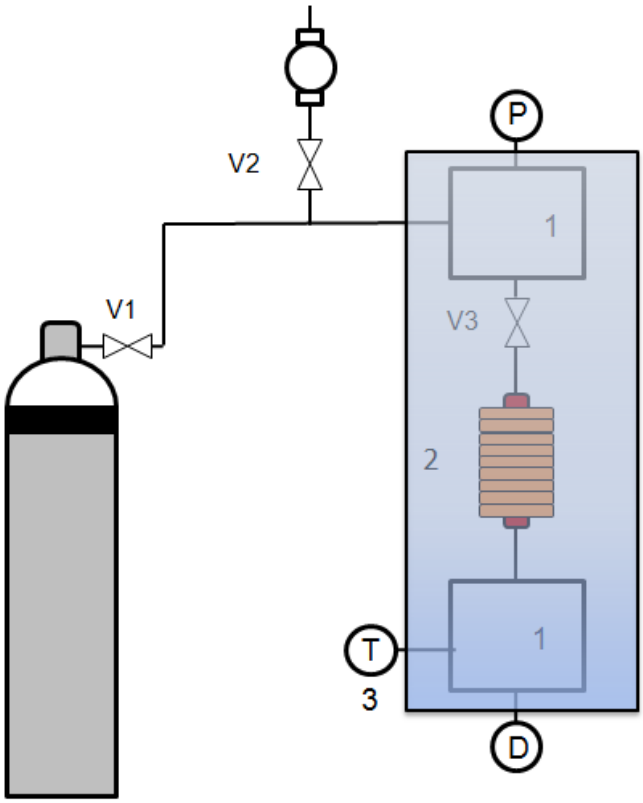


Figure 64. Dispositif expérimental pour la diffusion d'air à travers un lit fixe de nanoparticule avec un débitmètre

Protocole expérimental :

Dans cette configuration, la mesure de la cinétique de la diffusion à travers le lit fixe de nanoparticules s'effectue directement à travers un débitmètre (D). La sortie du débitmètre étant l'atmosphère, la force motrice est donc constante si la pression en amont l'est également. Des expériences ont été réalisées avec de l'oxygène pur et de l'azote pur. En cours d'expérience, la bobine était alimentée de manière alternée.

Résultats :

Les résultats obtenus pour cette expérience sont représentés en Figure 65.

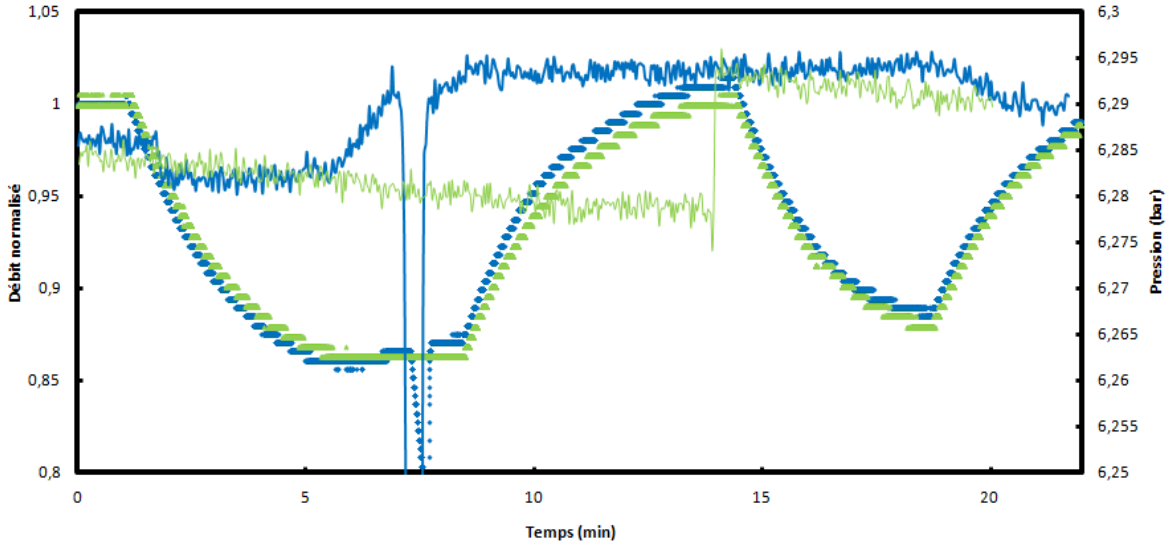


Figure 65. Évolution du débit normalisé avec et sans champ magnétique.
En vert l'azote, en bleu l'oxygène. En trait plein la pression en amont, en point le débit.

On observe que l'évolution du débit est très similaire entre l'oxygène et l'azote en fonction du champ magnétique. Les petites variations observées entre l'azote et l'oxygène semblent liées à l'évolution de la pression en amont. En effet on observe des petites dérives même si l'utilisation d'une pompe ISCO est censée garantir une pression en amont constante. De plus ces dérives sont directement corrélées aux variations de débits. Il semble donc qu'un effet magnétique ne soit pas à l'origine des inversions entre la différence des débits d'azote et d'oxygène et donc de la cinétique de diffusion à travers le lit fixe de nanoparticules.

Deux hypothèses pour expliquer l'impact du champ magnétique sur la cinétique de diffusion de l'oxygène et de l'azote à travers le lit fixe de nanoparticules ont été émises. La première est purement structurelle : en appliquant un champ magnétique, les nanoparticules se réorganisent et se compactent, ce qui diminue l'espace interstitiel. L'autre hypothèse est thermique. L'application du champ magnétique s'est effectuée à l'aide d'une bobine. Bien que cette bobine soit plongée dans un bain thermostaté, localement il y a certainement un échauffement du tube et donc des nanoparticules. Dans

ce cas, les nanoparticules se dilatent sous l'effet de cette élévation de température, ce qui réduit une nouvelle fois l'espace interstitiel.

Les mesures de diffusion à travers un lit fixe de nanoparticules n'ont pas permis de mettre en avant un effet du champ magnétique sur la séparabilité de l'oxygène de l'azote/argon. Sans pouvoir réaliser de membranes magnétiques, nous avons décidé de ne pas poursuivre dans cette voie malgré son potentiel.

Nous nous sommes alors tournés vers l'étude de l'influence d'un champ magnétique sur la solubilité des gaz de l'air dans un ferrofluide. En effet, il est possible de procurer des propriétés magnétiques à un solvant en y dissolvant des nanoparticules magnétiques. L'étude thermodynamique réalisée dans le chapitre 3 a montré que les interactions entre le champ magnétique et l'oxygène étaient nettement inférieures à l'agitation thermique. Toutefois, il est possible que l'énergie magnétique puisse favoriser la solubilité de l'oxygène dans un solvant en ajoutant au mélange un système tertiaire qui possède d'autres énergies d'interaction.

6.4. SOLUBILITE DE L'OXYGENE DANS UN FERROFLUIDE

La solubilité des gaz de l'air dans certains solvants a fait l'objet de différentes études. On retrouve facilement des études sur la solubilité dans l'eau [67] et l'eau de mer [68]. Des études sur sa solubilité de l'oxygène dans des milieux polaires [69], des hydrocarbones [70] [71], des milieux organiques [72], et même des composés fluorés [73], ont été menées. Il existe même une étude qui évalue l'impact du champ magnétique sur la solubilité de l'oxygène dans l'eau [74]. Cette étude théorique et expérimentale a montré que l'influence du champ magnétique sur la valeur de la solubilité était inférieure à la limite de détection de leur appareil de mesure. Un tableau récapitulatif de la solubilité de l'oxygène dans plusieurs solvants à 298K et pression atmosphérique est reporté dans le Tableau 7.

Oxygène		
Solvant	solubilité	source
méthanol	4,15E-04	[72]
éthanol	5,71E-04	[72]
1-propanol	6,76E-04	[72]
2-propanol	7,78E-04	[72]
1-butanol	7,76E-04	[72]
2-butanol	8,34E-04	[72]
1-pentanol	8,76E-04	[72]
1-hexanol	9,60E-04	[72]
éthylène glycol	7,23E-05	[72]
propylène glycol	1,86E-04	[72]
pentane	2,65E-03	[72]
hexane	2,25E-03	[72]
heptane	2,19E-03	[72]
octane	2,17E-03	[72]
cyclohexane	1,28E-03	[72]
benzène	8,20E-04	[72]
toluène	9,81E-04	[72]
dichloromethane	7,09E-04	[72]
acétone	8,71E-04	[72]
C6F14	4,24E-03	[73]
C7F16	4,66E-03	[73]
C9F20	5,46E-03	[73]
C10F18	3,99E-03	[73]
Heptane	2,16E-03	[75]
Octane	2,09E-03	[75]
Nonane	2,12E-03	[75]
Eau	2,30E-05	[67]

Tableau 7. Tableau récapitulatif de la solubilité de l'oxygène dans différents solvants à 298 K et pression atmosphérique

Deux études principales peuvent être menées concernant la solubilité des gaz de l'air dans un ferrofluide. La première est purement thermodynamique, c'est-à-dire regarder quelle est la quantité de matière que l'on peut dissoudre à l'équilibre dans un ferrofluide en fonction de la pression. La deuxième concerne la cinétique. En effet, l'application d'un champ magnétique peut favoriser la cinétique de solubilité et pourrait permettre de concevoir un procédé cinétique permettant d'enrichir une phase en oxygène. Une étude [76] a par exemple montré que la solubilité de l'oxygène dans l'eau n'était pas influencée par un champ magnétique de 10 T, mais un phénomène de « mélange magnétique » permet d'accélérer la cinétique.

6.4.1. REALISATION DU FERROFLUIDE

La première étape pour réaliser ces expériences a été de synthétiser un ferrofluide. À la suite d'une analyse de différentes solutions commerciales, nous avons préféré nous procurer des nanoparticules sèches, les EMG1200 de la société Ferrotech afin de contrôler la pureté du solvant. Pour ce dernier, nous avons choisi un fluide compatible avec les nanoparticules achetées qui présente une bonne capacité de solubiliser l'oxygène : l'heptane. Pour réaliser le ferrofluide, nous avons simplement dissout les nanoparticules dans le solvant. Une photo d'un ferrofluide ainsi créé est présentée en Figure 66.



Figure 66. Photo d'un ferrofluide synthétisé au laboratoire

6.4.2. EXPERIENCES THERMODYNAMIQUES

Une fois le ferrofluide synthétisé, nous avons conçu un nouveau dispositif pour effectuer la mesure de la solubilité de l'oxygène dans ce solvant. Le dispositif est présenté en Figure 67.

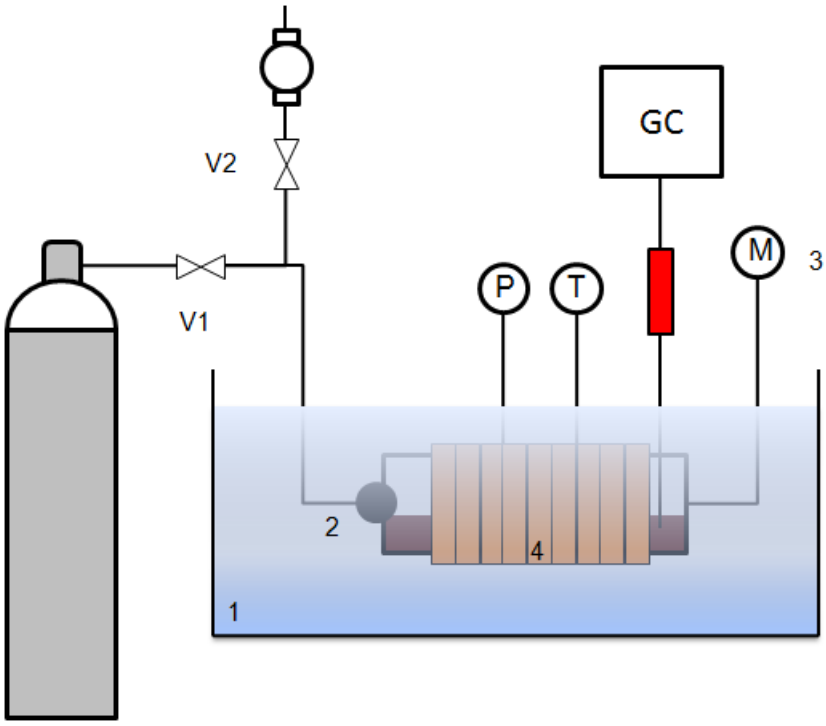


Figure 67. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide.
(1) Bain thermostaté, (2) Pivot, (3) Moteur rotatif, (4) Electroaimant

Protocole expérimental :

Le ferrofluide se trouve dans une cellule d'équilibre dont on peut modifier la température à l'aide d'un bain thermostaté (1) et la pression à l'aide d'une bouteille d'oxygène. Une bobine (4) est installée autour de la cellule d'équilibre ce qui nous permet de produire un champ magnétique à la demande. L'agitation du ferrofluide est réalisée à l'aide d'un bras mécanique rotatif (3), la cellule étant fixée à un pivot (2). Cette action rotative permet de mettre en mouvement des petites billes en polymère qui se trouvent à l'intérieur de la cellule. L'analyse de la composition du liquide est réalisée à l'aide d'un échantillonneur ROLSI® qui transfère des échantillons de quelques microlitres à un chromatographe en phase gaz. La stabilisation de la pression du mélange dans la cellule nous permet de déterminer quand l'équilibre est atteint signe que nous pouvons effectuer ces prélèvements.

Résultats :

Une première campagne de mesure a été effectuée afin de déterminer si l'équipement et la méthode mise en place pour étudier la solubilité de l'oxygène dans un solvant étaient corrects. Pour cela nous nous sommes basés sur les mesures de la solubilité de l'oxygène dans l'octane à 25°C dont nous disposions de données de la littérature [77]. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 68.

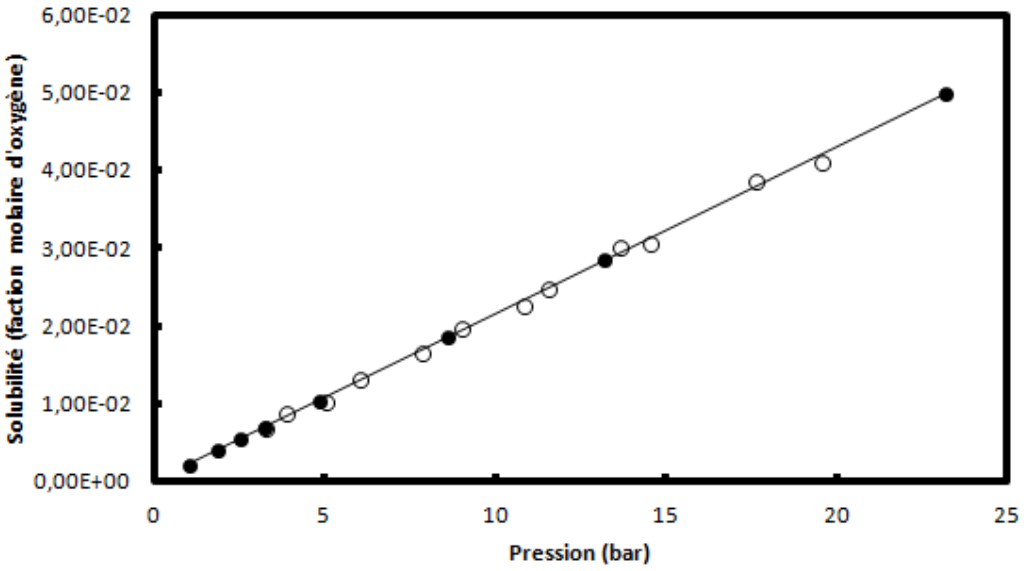


Figure 68. Évolution de la solubilité de l'oxygène dans l'octane en fonction de la pression à 298,15K. (•) : données de littérature [77], (∘) : données expérimentales de ce travail

Les points expérimentaux coïncident suffisamment avec les données trouvées en littérature pour valider le dispositif expérimental. La suite a donc été d'effectuer des mesures avec des nanoparticules et un champ magnétique. Ces résultats sont présentés en Figure 69.

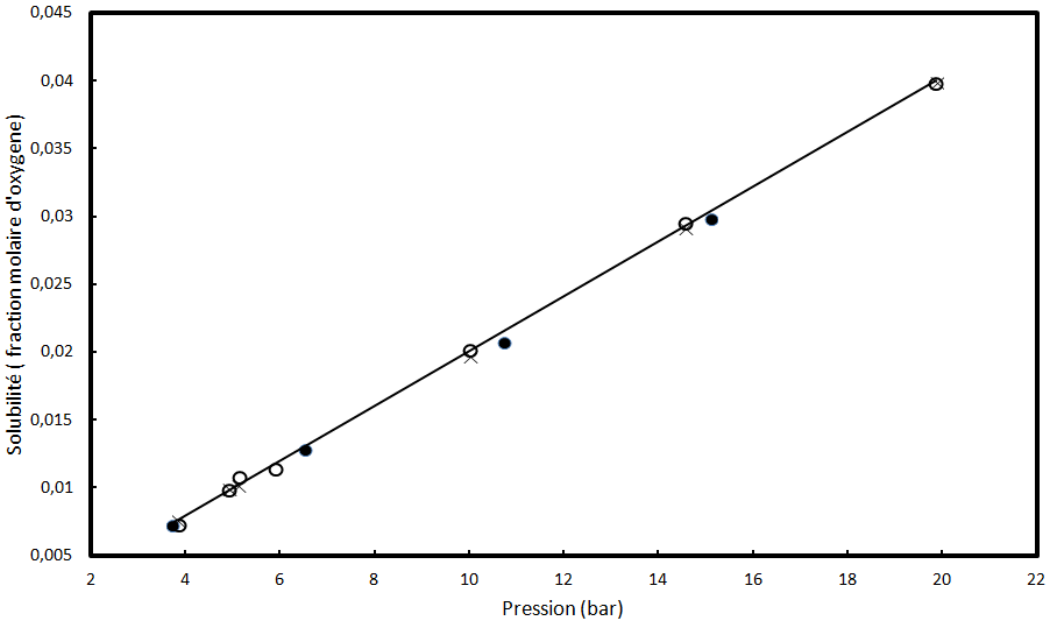


Figure 69. Évolution de la solubilité de l'oxygène dans l'heptane en fonction de la pression à 298,15K. (•) : sans nanoparticules, (∘) : avec nanoparticules, (×) : avec nanoparticules en présence d'un champ magnétique

Les résultats obtenus montrent qu'il ne semble pas y avoir d'effet de la présence de nanoparticule ni du champ magnétique sur la teneur en oxygène dissout dans le n-heptane liquide. Ce résultat peut être dû à différentes causes. La première concerne l'intensité du champ magnétique. Le champ magnétique à l'intérieur de la cellule ne dépassait peut-être pas la centaine de milli Tesla au vu de la géométrie de la cellule et de la bobine utilisée. Malgré cela il est également possible que l'intensité de l'interaction magnétique entre une molécule d'oxygène et la nanoparticule soit nettement inférieure à celle de l'interaction des autres champs de force. Pour maximiser nos chances d'observer un phénomène, un deuxième dispositif expérimental a été construit afin d'augmenter la puissance du champ magnétique. Une photo et un schéma de ce dispositif sont représentés en Figure 70 et 71.



Figure 70. Photo du dispositif expérimental pour la mesure de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide utilisant un électroaimant puissant.

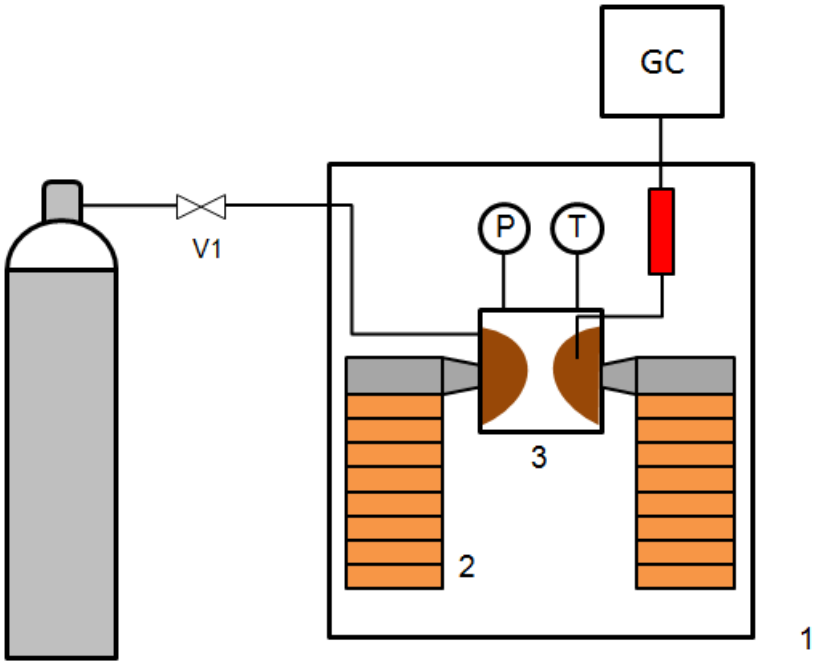


Figure 71. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide, utilisant un électroaimant puissant
(1) Enceinte à air, (2) Electroaimant, (3) Cellule d'équilibre

Protocole expérimental :

Le concept est similaire au dispositif précédent. En effet pour produire le champ magnétique, nous avons utilisé un électroaimant (2) capable de délivrer des intensités supérieures au Tesla au lieu d'utiliser une simple bobine. L'inconvénient a été de placer ce dispositif dans une enceinte à air (1) ne pouvant pas disposer l'électroaimant dans un bain. Le contrôle en température a été par conséquent plus compliqué et nous ne pouvions pas réguler avec une source froide. La température était donc de 40°C.

Résultats :

Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer de mesures valables dans ces conditions. Le procédé d'échantillonnage posait problème et la ligne de transfert vers le GC se retrouvait bouchée à plusieurs reprises. Les nanoparticules contenues dans le solvant devaient certainement recristalliser. Le système ne semble pas adapté pour de telles mesures. De plus nous avons beaucoup de doute sur la capacité du champ magnétique d'améliorer la valeur thermodynamique de la solubilité. Si l'on se fie au résultat de Noriyuki Hirota [76], même un champ de 10 Tesla n'a pas d'influence sur la solubilité de l'oxygène dans l'eau. Alors certes, notre système est différent et pourrait apporter une composante nouvelle, mais cette étude ne semble pas la plus prometteuse. Nous nous sommes alors tournés vers l'étude de l'impact du champ magnétique sur la cinétique de solubilité de l'oxygène.

6.4.3. CINETIQUE DE SOLUBILITE

L'ajout d'une interaction magnétique dans le système pourrait favoriser la cinétique de solubilité de l'oxygène. Deux aspects peuvent être impactés. Le premier concerne l'affinité entre les particules. Si celle-ci est augmentée grâce au champ magnétique, la rapidité avec laquelle la molécule d'oxygène passe de la phase gazeuse à liquide est accrue. Le deuxième levier est le transport des molécules d'oxygène. Lors de la dissolution, un gradient de concentration d'oxygène va se former, avec à la surface une surconcentration. Un schéma expliquant le rôle que pourrait jouer le champ magnétique dans la cinétique de solubilité est présenté en Figure 72.

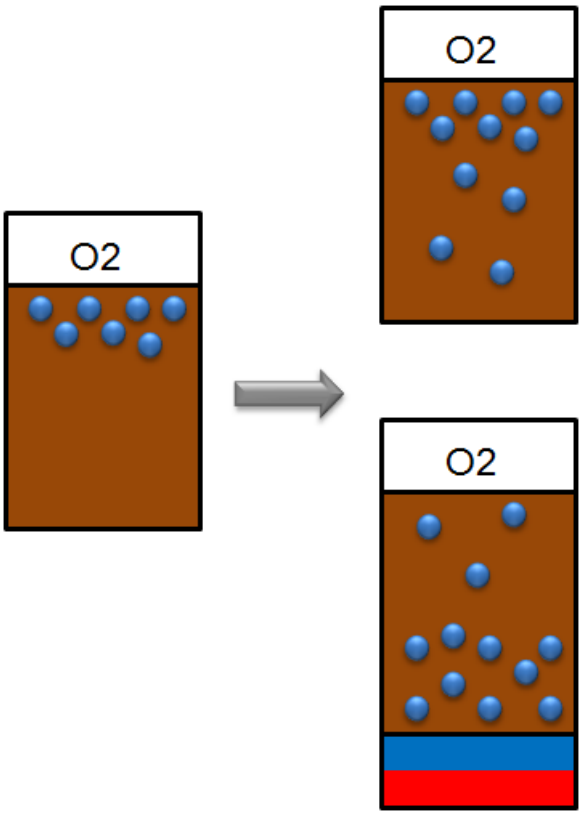


Figure 72. Schéma sur l'impact d'un champ magnétique sur la cinétique de solubilité de l'oxygène. Les sphères bleues représentant les molécules d'oxygène

Si le champ magnétique permet d'augmenter la mobilité de l'oxygène et ainsi décharger l'interface liquide-vapeur de cette surconcentration, alors la cinétique de dissolution sera augmentée. Dans le cadre de l'étude de Noriyuki [76], les résultats observés ont été assimilés à des mouvements de convections naturelles créés par le gradient de concentration en oxygène. Sous l'influence d'un champ magnétique, ce gradient de concentration se transforme en gradient énergétique. Et tout comme un gradient de température peut induire des mouvements de convection naturelle, le champ magnétique semble être en mesure de faire de même.

Nous avons donc conçu un dispositif afin de mesurer la cinétique de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide, avec et sans champ magnétique. Deux photos de ce dispositif et un schéma sont représentés en Figure 73 et 74.

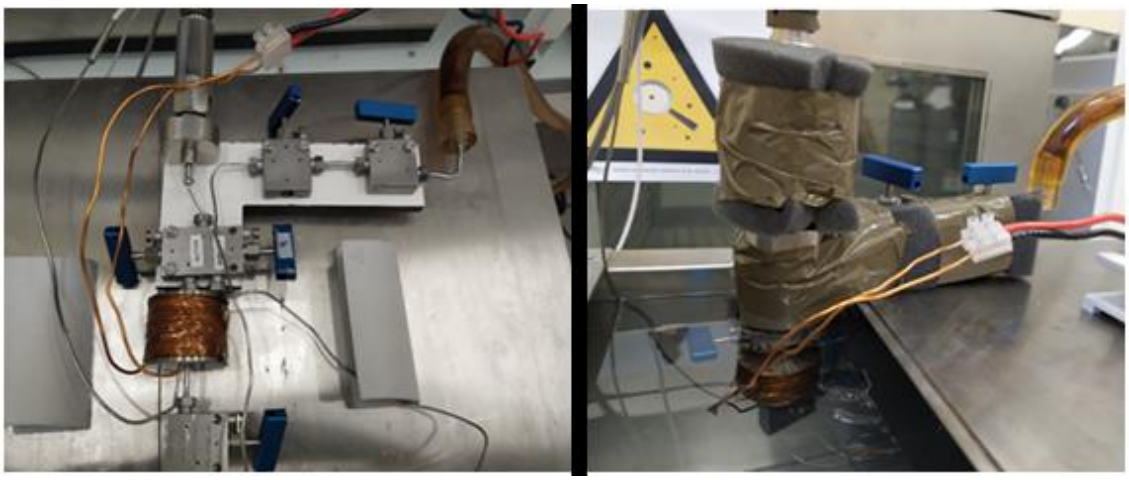


Figure 73. Photos du dispositif pour la mesure de la cinétique de la solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide.

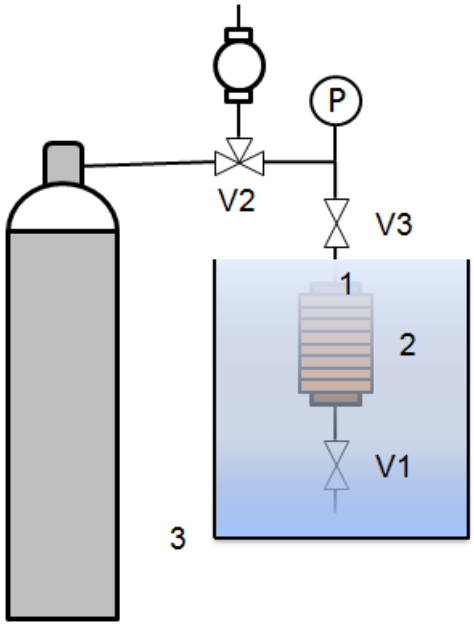


Figure 74. Schéma du dispositif pour la mesure de la cinétique de la solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide.
(1) Ferrofluide, (2) Electroaimant, (3) Bain thermostaté

Protocole expérimental :

Le ferrofluide est initialement dégazé, puis injecté dans un tube (1) grâce à la vanne V1. Le système est tiré sous vide à l'aide d'une pompe à vide avec le ferrofluide isolé en fermant la vanne V3. On pressurise avec de l'oxygène le reste du système puis on referme la vanne V2. Ainsi la quantité de matière d'oxygène contenu entre V2 et V3 est fixe. Le volume est très faible, il n'y a que deux morceaux de tube de l'ordre du centimètre de

longueur avec un diamètre intérieur de 0,5 mm. Le système est ensuite plongé dans un bain thermostaté (3) afin de contrôler la température et de limiter l'échauffement de la bobine (2). Une fois le système en température, la vanne V3 est rouverte et l'acquisition de la pression est lancée. L'évolution de la pression permet de déterminer la quantité de matière qui se dissout dans le liquide avec le temps. Ainsi nous avons directement accès à la cinétique de dissolution. Le champ magnétique est établi à l'aide d'une bobine que nous avons allumée et arrêté en cours d'expérience. L'objectif était de déterminer si, sur la même mesure, nous pouvions observer des ruptures de pente dans l'évolution de la pression.

Résultats :

Un exemple de l'évolution de la pression en oxygène avec le temps est représenté en Figure 75.

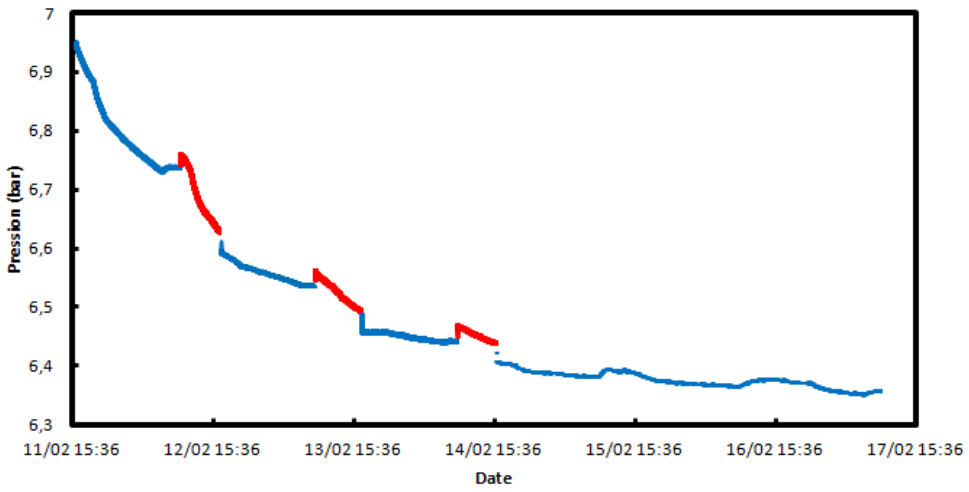


Figure 75. Évolution de la pression de l'oxygène avec le temps.
En rouge avec champ magnétique, en bleu sans champ magnétique.

Plusieurs observations ont pu être réalisées à partir de ces graphes. La première est que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est extrêmement long dans notre configuration actuelle. Plusieurs jours sont nécessaires pour atteindre le palier de pression. Ceci est dû à la hauteur de ferrofluide. Sans agitation, il faut attendre que les molécules d'oxygène diffusent dans le ferrofluide jusqu'au fond pour atteindre l'équilibre. Plus la hauteur est importante, plus la cinétique sera lente.

La deuxième observation est la discontinuité de la courbe. Lorsque le champ magnétique est appliqué, on observe une augmentation brusque de la pression, et lorsque l'on coupe le champ magnétique une diminution brusque. Ceci est dû à la variation de la densité du ferrofluide en présence d'un champ magnétique. En augmentant légèrement son volume, cela diminue le volume de gaz, augmentant ainsi la pression.

Le dernier point, le plus important pour notre étude, est le changement de pente en présence du champ magnétique. Il est évident au regard de la courbe que lorsque le courant électrique circule dans la bobine, il y a un effet notable sur la cinétique de solubilité. Mais nous devons prendre nos précautions. En effet ce résultat peut venir de deux facteurs : le champ magnétique et la température. Bien que la bobine se trouve dans un bain thermostaté, l'intérieur de la bobine, et donc le tube contenant le ferrofluide, voit sa température augmenter de plusieurs degrés. Or la cinétique et la mobilité des molécules sont fortement impactées par la température. Il se peut donc que cette augmentation de la cinétique ne soit pas due à la présence du champ magnétique, mais aux variations de température.

Afin de déterminer la réponse à cette question, un nouveau dispositif utilisant des aimants permanents a été mis au point. Un schéma du dispositif est représenté en Figure 76.

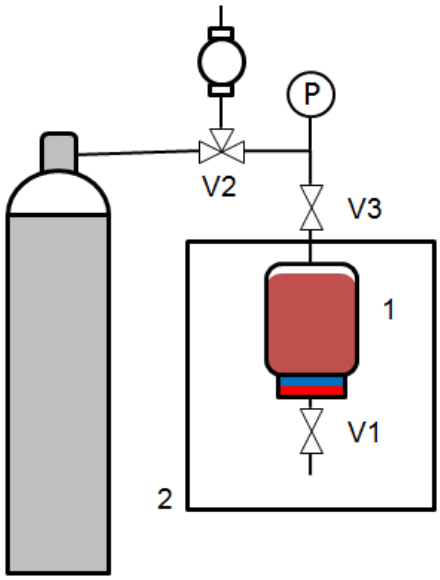


Figure 76. Schéma du dispositif pour l'analyse de la cinétique de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide avec un aimant permanent.
(1) Cellule d'équilibre contenant le ferrofluide, (2) Enceinte à air

Protocole expérimental :

Comme précédemment, le ferrofluide est contenu dans une cellule (1) puis dégazé. Le reste du système est ensuite tiré sous vide. Après, le tube entre V2 et V3 est pressurisé avec de l'oxygène et l'expérience commence lorsque la vanne V3 est ouverte, mettant en communication l'oxygène avec le ferrofluide. L'ensemble du système se trouve à l'intérieur d'une enceinte à air (2) afin de maintenir la température stable. On analyse ensuite l'évolution de la pression avec le temps pour déterminer la vitesse à laquelle le gaz se dissout dans le ferrofluide. L'aimant permanent est positionné dans le fond de la cellule pour les mesures avec champ magnétique. Dans ce cas-là il n'était pas possible d'effectuer des « on/off » donc les expériences ont été effectuées tout du long avec ou sans champ magnétique.

Résultats :

Plusieurs campagnes avec et sans champ magnétique ont été réalisées. Les résultats sont reportés sur la Figure 77.

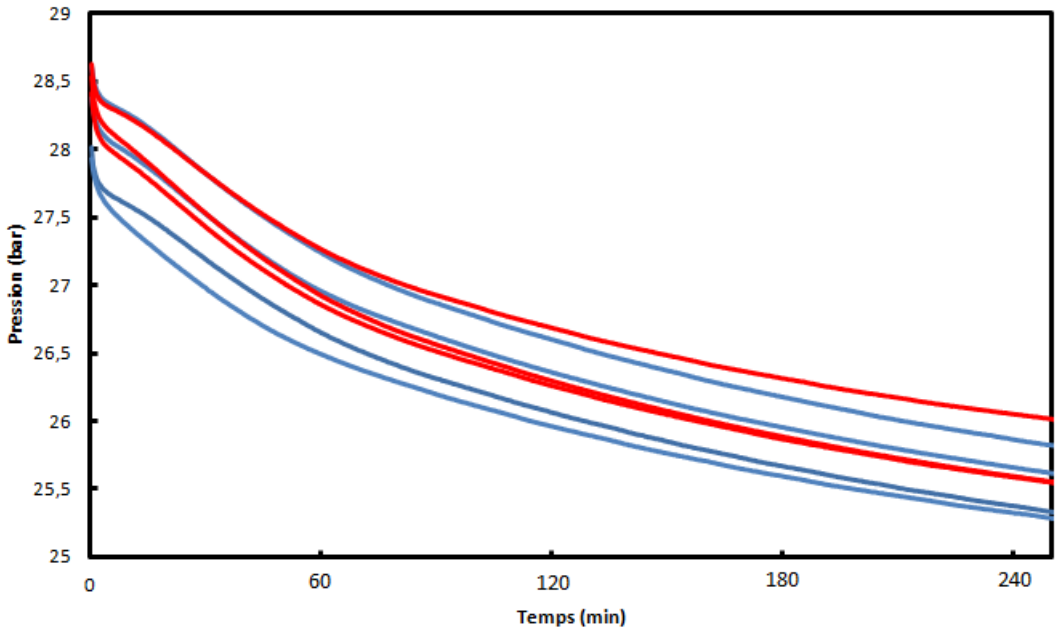


Figure 77. Évolution de la pression en oxygène avec le temps.
En rouge : avec champ magnétique, en bleu : sans champ magnétique.

L'allure des courbes est très similaire, alors afin de chercher un éventuel effet du champ magnétique, nous avons évalué le coefficient directeur des courbes entre une heure et trois heures après le début de l'expérience. Ainsi nous nous affranchissons de la phase initiale ou le champ magnétique ne devrait pas avoir d'incidence, ainsi que de la phase asymptotique qui est légèrement faussé par une chute de pression dans le temps. L'état initial n'était pas systématiquement identique, en effet la quantité de gaz initialement placée dans le tube entre V2 et V3 est légèrement différente suivant les expériences. Cela a pour conséquence de modifier la pression ainsi que la vitesse à laquelle l'oxygène se solubilise. De plus le niveau du liquide baisse de manière très légère entre les expériences sans être renouvelé, ce qui modifier le volume de gaz disponible. Ainsi la comparaison entre les variations de pression inclut une erreur sur l'assimilation à une quantité de matière qui se solubilise dans le temps. C'est pourquoi, afin de comparer au mieux les coefficients de chute de pression, nous avons reporté en abscisse la pression à t=1h. Ces valeurs sont représentées en Figure 78.

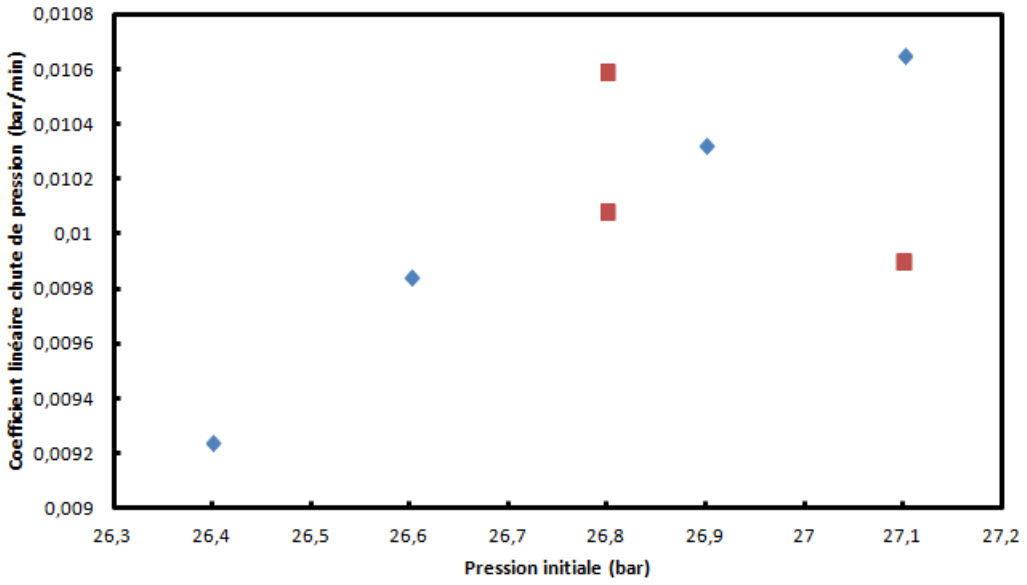


Figure 78. Coefficient linéaire de la chute de pression lors de la solubilisation de l'oxygène en fonction de la pression initiale.
En bleu : sans champ magnétique. En rouge : avec cham magnétique

On observe que dans le cas sans champ magnétique, les points suivent une tendance claire et cohérente, tandis que pour les points avec champ magnétique, il y a une plus grande dispersion. Avec ces quelques points, il est difficile de raccorder cette dispersion au champ magnétique, mais il est possible qu'il y ait bel et bien un effet du champ

magnétique sur la cinétique de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide. Avec cette campagne, il n'est pas possible de quantifier cet éventuel effet non plus.

En comparaison avec l'expérience précédente qui utilisait un électro-aimant, l'effet est bien inférieur. Mais comme nous ne sommes pas capables de faire la part des choses entre l'aspect thermique et l'aspect magnétique, nous ne pouvons pas conclure sereinement sur cette campagne expérimentale. Il faudrait poursuivre l'étude afin d'optimiser les paramètres et de quantifier de manière propre l'effet du champ magnétique sur la cinétique de solubilité de l'oxygène.

L'hypothèse que le champ magnétique d'un aimant permanent ne soit pas suffisant pour détecter correctement le phénomène reste de mise. Mais il y a d'autres éléments sur lesquels nous pouvons jouer. Par exemple la hauteur du volume liquide considéré ou encore un meilleur contrôle de la quantité initiale d'oxygène introduit.

Les expériences réalisées dans ce chapitre avaient pour objectif d'estimer l'impact de l'utilisation de nanoparticules magnétiques dans un procédé de séparation de gaz de l'air. Étant dans l'incapacité de reproduire les expériences de littérature très prometteuses, nous nous sommes tournés vers d'autres dispositifs. Les expériences de diffusions ne semblent pas avoir été concluantes, même si nous n'avons pas testé toutes les géométries possibles pour la diffusion. En ce qui concerne la solubilité, nous avons démontré que l'impact du champ magnétique sur l'équilibre thermodynamique d'un système ferrofluide-oxygène n'était pas détectable. En revanche, des effets sur la cinétique de solubilité ont pu être mis en évidence, sans toutefois pouvoir les quantifier et s'assurer qu'il s'agisse bien du champ magnétique et non d'effets thermiques. Malgré tout, la piste nanoparticule reste d'actualité, notamment à travers les membranes magnétiques.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les différents travaux réalisés durant cette thèse ont permis de mettre en évidence plusieurs conclusions. Tout d'abord, une étude bibliographique concernant la théorie et l'influence d'un champ magnétique sur l'équilibre des phases liquide-vapeur a été effectuée. En confrontant les différents résultats et approches, cumulées à notre propre développement théorique et aux données expérimentales disponibles, nous avons conclu que l'impact d'un champ magnétique sur un équilibre liquide-vapeur des gaz de l'air est négligeable. De même, il n'est pas raisonnable de compter sur un champ magnétique pour produire un gradient de concentration d'oxygène aussi bien dans une phase liquide que dans une phase gaz.

S'en suit l'étude de différents procédés cinétique de séparation. En premier lieu, des prototypes incluant des flux hydrodynamiques ont été construits. Des résultats légers avaient été rapportés dans la littérature sur la capacité d'un champ magnétique à enrichir un débit en oxygène. Malheureusement, nos tests n'ont pas réussi à mettre en évidence de manière suffisamment nette cet effet. D'un point de vue théorique, nous avons pu montrer qu'il n'était pas possible d'enrichir un flux liquide, mais que pour un débit gazeux il était nécessaire de trouver les paramètres optimaux (pression, température, débit). Le manque d'observation d'un effet du champ magnétique peut être lié à plusieurs choses. La première est l'intensité du champ magnétique. En effet, le champ produit par des aimants en néodymes est certes important, mais il ne rivalise pas avec certains électroaimants. Le deuxième facteur est la vétusté des prototypes. L'objectif était de multiplier les expériences afin de déceler la méthode la plus prometteuse, mais cela nous a contraints à produire des prototypes qui n'étaient pas forcément optimisés dans le contrôle des différents paramètres. Il est donc possible que nous soyons passés à côté de l'effet si les conditions n'étaient pas réunies.

L'utilisation de nanoparticules a ensuite été évaluée. Leur capacité d'augmenter grandement le rapport surface sur volume ainsi que l'intensité du gradient du champ magnétique en font des objets très intéressants pour un procédé cinétique. Différentes applications ont été étudiées. Dans un premier temps, nous avons pu observer que l'interaction entre les nanoparticules et l'oxygène n'était pas modifiée par la présence d'un champ magnétique créé par un aimant permanent. Lorsque nous avons utilisé un

électroaimant, un effet a pu être remarqué, mais comme il est également présent avec l'azote, nous pensons qu'il s'agit d'un effet thermique dû à l'échauffement de l'électroaimant, ou alors à une restructuration des nanoparticules soumis au champ magnétique.

Ensuite, une étude sur la solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide (constitué d'heptane comme solvant des nanoparticules fonctionnalisées) a été menée. L'aspect thermodynamique a montré que l'équilibre de solubilité n'était pas impacté par le champ magnétique. Les mesures de la cinétique de solubilité de l'oxygène en présence de champ magnétique n'ont pas permis de tirer de conclusion définitive. Il semble qu'avec des aimants permanents, l'effet ne soit pas significatif, mais avec un électroaimant il a été clairement repéré. Malheureusement, dans le cas de l'électroaimant nous n'avons pas pu différencier la part due au champ magnétique de l'effet thermique produit par le courant électrique traversant la bobine.

Malgré le non-résultat des différentes expériences réalisées, nous avons pu tirer des conclusions sur les différents procédés qui montrent peu d'intérêt. Mais il existe encore de nombreuses pistes d'étude. Tout d'abord, notre volonté de privilégier des champs magnétiques de l'ordre du Tesla nous a peut-être privés d'observation de phénomène. Le simple fait d'utiliser des champs intenses pourrait permettre de révéler des effets avec des prototypes multiflux.

Les études de diffusion à travers des nanoparticules, tout comme les mesures de la cinétique de solubilité ont montré des résultats qui ne sont pas en exploitable en l'état. Mais un approfondissement de ces expériences pourrait mener à des résultats intéressants.

Les membranes magnétiques n'ont également pas pu être étudiées durant la thèse, mais les quelques études trouvées dans la littérature semblent montrer un très fort potentiel pour améliorer le procédé de séparation.

En dehors de ces points, il y a encore de nombreux domaines où l'influence d'un champ magnétique pourrait être étudiée. Par exemple, seul le changement d'état liquide-vapeur a été étudié. Mais il est très probable que le champ magnétique puisse impacter la solidification ou la condensation. En effet, le champ magnétique fournit un certain ordre aux molécules d'oxygène, ce qui pourrait faciliter la formation d'une phase ordonnée, ou à l'inverse la défavoriser si cet ordre est différent. Cet impact serait certainement

cinétique, mais il est possible également d'imaginer une modification dans la thermodynamique avec un réseau cristallin privilégié en présence du champ magnétique.

Enfin, la modification des propriétés de transports de la matière, ainsi que la déformation de la surface d'un fluide magnétique (ferrofluide ou air liquide) pourraient engendrer des résultats intéressants dans des cas précis de procédés. Même si l'interaction magnétique avec l'oxygène n'est pas la cause première d'une modification d'un rendement de procédé, cela pourrait tout de même avoir un impact.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Air-Liquide. [En ligne]. Available: https://encyclopedia.airliquide.com/fr. [Accès le 2020].

[2] Air-Liquide, *Standard Plants,* 2017.

[3] S. Ivanova et R. Lewis, «Procédé PSA pour la production d'azote sur site,» *Techniques de l'ingénieur,* 2013.

[4] Air-Products, *Prism PA nitrogen membrane separators,* 2013.

[5] O. Miura, K. Yamagishi et D. Yamamoto, «Magneto-Archimedes levitaion of precius metals under a high magnetic field gradient,» *International Symposium on Superconductivity,* 2018.

[6] A. Bagheri, M. Taghizadeh, M. Behbahani et A. A. Asgharinezhad, «Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples,» *Talanta,* vol. 99, pp. 132-139, 2012.

[7] F. Maya, C. P. Cabello, R. M. Frizzarin, J. M. Estela, G. T. Palomino et V. Cerda, «Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons,» *Trends in Analytical Chemistry,* vol. 90, pp. 142-152, 2017.

[8] S. S. Nadar et V. K. Rathod, «Magnetic-metal organic framework (magnetic-MOF): A novel platform for enzyme immobilization and nanozyme applications,» *International Journal of biological Macromolecules,* vol. 120, pp. 2293-2302, 2018.

[9] R. Ricco, L. Malfatti, M. Takahashi, A. J. Hill et P. Falcaro, «Applications of magnetic metal-organic framework composites,» *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 1.

[10] J. Gosset, «Faisabilite de la separation Oxygene Azote par HGMS, Contrat ARMINES/AIR LIQUIDE n°50858,» *Centre Energetique et Procedes,* 2005.

[11] A. Mailfert, «Separabilite de l'air liquide par des forces magnetiques, Rapport d'etape de l'etude ASGA /Air Liquide 01 11 06,» *Laboratoire Environnement Mineralurgie Institut National Polytechnique de Lorraine,* 2007.

[12] P. Stringari, «Analyse des methodes experimentales permettant de mesurer les proprietes d'equilibre de melange contenant du O2 sous l'influence d'un champ magnetique,» *Armines/CTP,* 2015.

[13] P. Stringari, «Conception, mise au point et validation d'un dispositif experimental pour la realisation de mesures d'equilibres liquide-vapeur d'un melange Ar+O2 a 77.35 K sous l'influence d'un champ magnetique,» *Armines/CTP,* 2016.

[14] M. S. Tagirov, R. M. Aminova, G. Frossati, V. N. Efimov, G. V. Mamin, V. V. Naletov, D. A. Tayurskii et A. N. Yudin, «On the magnetism of liquid nitrogen-liquid oxygen mixture,» *Physica B,* vol. 329, pp. 433-434, 2003.

[15] P. Marcon et K. Ostanima, «Overview of Methods for Magnetic Susceptibility measurement,» *PIERS Proceedings,* vol. 27, pp. 420-424, 2012.

[16] A. Catherall, P. Lopez-Alcaraz, K. Benedict, P. King et L. Eaves, «Cryogenically enhanced magneto-Archimedes levitation,» *Journal of Physics 7,* vol. 118, 2005.

[17] H. R. Woltjer, C. W. Coppoolse et E. C. Wiersma, «On the magnetic susceptibility of oxygen as a function of temperature and desnity,» *Physical Laboratory at Leiden,* 1929.

[18] C. Uyeda et A. Y. M. Date, «Liquid oxygen under high magnetic field,» *Journal of the Physical Society of Japan,* vol. 57, pp. 3954-3960, 1988.

[19] A. Sakakibara, «A study of magnetic properties of solid oxygen, oxygen-argon and oxygen-fluorine,» *Memoirs of the school of engineering Okayama University,* vol. 10, n° %12, 1976.

[20] J. Gonzalez, «Feasibility of increasing oxygen density through the application of electromagnetic fields,» *Christopher Newport University,* 2010.

[21] C. Uyeda, A. Yamagishi, H. Hori et M. Date, «Magnetic properties of liquid oxygen in high magnetic fields,» *Physica B,* vol. 155, pp. 421-424, 1989.

[22] A. Dupre, A. Van Itterbeek et G. Brandt, «On the increase of the boiling temperature of liquid oxygen in a magnetic field,» *Physica 28,* vol. 28, pp. 353-356, 1962.

[23] S. Bhanja, D. Udayan, A. Barua et T. Bose, «The effect of a magnetic field on the heat conductivity of oxygen-argon gas mixtures,» *Physica 90A,* vol. 90, pp. 167-178, 1978.

[24] M. Kaneda, A. Tsuji et K. Suga, «Effect of magnetothermal force on heat and fluid flow of paramagnetic liquid flow inside a pipe,» *Applied Thermal Engineering,* vol. 115, pp. 1298-1305, 2017.

[25] M. Takeda et K. Nishigaki, «Measurements of the surface tension of liquid oxygen in high magnetic fields,» *journal of the physical society of Japan,* vol. 61, pp. 3631-3635, 1992.

[26] K. Piroird, «Dynamiques speciales de gouttes non-mouillantes,» *Ecole Polytechnique X,* 2011.

[27] A. Meachin, «The effects of magnetic fields on mass transfer phenomena,» *University of Nottingham,* 1977.

[28] K. Nishigaki et M. Takeda, «The effect of magnetic fields on the vapor pressure of liquid oxygen,» *Physica B-condensed Matter,* Vols. %1 sur %2194-196, pp. 233-234, 1994.

[29] Y. Zimmels, «Thermodynamics in the presence of electromagnetic fields,» *Physical Review E.,* vol. 52, 1995.

[30] A. Meachin et M. Biddulph, «The effect of high magnetic fields on the vapour pressures of nitrogen, oxygen and argon,» *Cryogenics,* vol. 18, pp. 29-32, 1978.

[31] M. Campestrini, «Thermodynamic study of solid-liquid-vapor equilibrium :application to cryogenics and air separation unit,» CTP, 2014.

[32] M. Huber, M. McLinden et E. Lemmon, «Standard Reference Database23 Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties–REFPROP,» National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2007.

[33] R. J. Meier, C. J. Schinkel et A. Visser, «Magnetisation of condensed oxygen under high pressures and in strong magnetic fields,» *Journal of Physics,* vol. C, n° %115, pp. 1015-1024, 1982.

[34] S. Kitagawa, «A new phase of solid oxygen,» *Physics,* vol. 7, n° %163, 2014.

[35] T. R. Prisk et P. E. Sokol, «Magnetic behavior of solid Ar-O2 Soultions,» *Journal Low Temperature Physics,* vol. 181, pp. 139-146, 2015.

[36] M. Cablea, Numerical and experimental studies of magnetic field effects on solidification of metallurgical silicon for photovoltaic applications, Thèse Grenoble, 2006.

[37] X. Zuo, C. Zhao, L. Zhang et E. Wang, «Influence of growth rate and magnetic field on microstructure and properties of directionnaly solidified Ag-Cu eutectic alloy,» *Materials,* vol. 9, 2016.

[38] S. Ueno et M. Iwasaka, «Properties of magnetic curtain produced by magnetic fields,» *Journal of Applied Physics,* vol. 67, 1990.

[39] K. Wang, P. Pei, Y. Pei, Z. Ma, H. Xu et D. Chen, «Magnetic field induced motion behavior of gas bubbles in liquid,» *Nature Scientific reports,* 2016.

[40] K. Wang, P. Pei et Y. Wang, «Magnetic field improving interfacial behavior of the two-electrode system,» *Journal of the Electrochemical society,* vol. 164, pp. 3440-3444, 2017.

[41] D. Ameur, C. Croizet et R. Gatignol, «Modélisation des écoulements dans des micro-filtres par la méthode DSMC,» *Houille blanche,* n° %16, 2007.

[42] T. Scanlon, E. Roohi, C. white, M. Darbandi et J. Reese, «An open source, parallel DSMC code for rarefied gas flows in arbitrary geometries,» *Computer & Fluids,* vol. 39, pp. 2078-2089, 2010.

[43] P. L. Bhatnagar, E. P. Gross et M. Krook, «A kinetik approach to collision processes in gases,» Massachusetts Institue of Technology, 1953.

[44] Y. Asako et Y. Suzuki, «Oxygen separation/enrichment from atmospheric air using magnetizing force,» *ASME* , vol. 129, pp. 438-445, 2007.

[45] J. Cai, L. Wang, P. Wu, L. Tong et S. Sun, «Experimental investigation on possibility of oxygen enrichment by using gradient magnetic fields,» *Front. Chem. Eng. China,* vol. 1,

pp. 271-276, 2007.

[46] J. Cai, L. Wang, P. Wu et Z. Li, «Study on oxygen enrichment from air by application of the gradient magnetic field,» *Journal of Magnetism and Magnetic materials,* vol. 320, pp. 171-181, 2008.

[47] L. Fengchao, W. Li, W. Ping et Z. Shiping, «Study on gradient magnetic fields of cascading magnets for oxygen enrichment,» *J. Phys. D: Appl. Phys,* vol. 42, 2009.

[48] L. Wang, J. Cai, P. Wu et L. Tong, «A novel magnetic separation oxygen-enriched method and the influence of temperature and magnetic field on enrichment,» *J. of Therm. Sci.,* vol. 16, pp. 79-83, 2007.

[49] A. T. Ngo, J. Richardi et M. P. Pileni, «Mesoscopic Solid structures of 11-nm Maghemite, y-Fe2O3, Nanocrystals: Experiment and Theory,» *Langmuir,* vol. 21, pp. 10234-10239, 2005.

[50] A.-T. Ngo, J. Richardi et M. P. Pileni, «Crack patterns in superlattices made of maghemite nanocrystals,» *Phys. Chem. Chem. Phys.,* vol. 15, p. 10666, 2013.

[51] W. A. N. B. R. H. I. H. U. R. W. K. R. Hiergeist, «Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia,» *Journal of magnetism and magnetic materials,* vol. 201, 1999.

[52] A. S. Lübbe, C. Alexiou et C. Bergemann, «Clinical Applications of Magnetic Drug Targeting,» *Journal of Surgical Research,* vol. 95, 2000.

[53] R. Ravaud, G. Lemarquand et V. Lemarquand, «Magnetic Pressure and Shape of Ferrofluid Seals in Cylindrical Structures,» *Journal of Applied Physics,* vol. 106, 2009.

[54] T. J. Udovic et J. A. Dumesic, «Adsorptive properties of magnetite surfaces as studied by temperature-programmed desorption: Studies of O2, NO, CO2, and CO adsorption,» *Journal of catalysis,* vol. 89, pp. 314-326, 1984.

[55] T. Djebaili, S. Abel, M. Marchi et J. Richardi, «The influence of force field paramaters on the atomistic simultaions of metallic surfaces and nanoparticles,» *Journal of Physical Chemestry,* vol. C, 2017.

[56] R. Singh, «A Cost-Effective Oxygen Separation System Based on Open Gradient Magnetic Field by polymer Beads,» *ITN Energy Systems,* 2015.

[57] A. Rybak, G. Dudek, M. Krasowska, A. Strzelewicz, Z. J. Grzywna et P. Sysel, «Magnetic mixed matrix membranes in air separation,» *Chemical papers,* 2014.

[58] A. Rybak, Z. J. Grzywna et P. Sysel, «Mixed matrix membranes composed of various polymer matrices and magnetic powder for air separation,» *Separation and Purification Technology,* vol. 118, pp. 424-431, 2013.

[59] A. Rybak, A. Strzelewicz, M. Krasowska, G. Dudek et Z. J. Grzywna, «Influence of Various Parameters on the Air Separation,» *Separation Science and Technology,* vol. 47, p. 1395–1404, 2012.

[60] A. Strzelewicz et Z. J. Grzywna, «Studies on the air membrane separation in the presence of a magnetic field,» *Journal of membrane science,* vol. 294, pp. 60-67, 2007.

[61] M. Krasowska, A. Rybak, G. Dudek, A. Strzelewicz, K. Pawelek et Z. J.Grzywna, «Structure morphology problems in the air separation by polymer membranes,» *Journal of Membrane Science,* pp. 864-870, 2012.

[62] P. Borys, K. Pawelek et Z. J. Grzywna, «On the magnetic channels in polymer membranes,» *Phys. Chem. Chem. Phys.,* vol. 13, p. 17122–17129, 2011.

[63] Z. J. Grzywna, A. Rybak et A. Strzelewicz, «Air Enrichment by Polymeric,» chez *Membrane Gas Separation*, Yuri Yampolskii and Benny Freeman, 2010, pp. 160-182.

[64] A. Rybak, M. Krasowska, A. Strzelewicz et Z. J. Grzywna, «Smoluchowski type equations for modelling of air separation by membranes with various structure,» *ACTA PHYSICA POLONICA B,* vol. 40, n° %15, 2009.

[65] S. S. Madaeni, E. Enayati et V. Vatanpour, «Separation of nitrogen and oxygen gases by polymeric membrane ambedded with magnetic nano-particle,» *polymers advanced technologies,* vol. 22, pp. 2556-2563, 2011.

[66] S. Raveshiyan, S. S. Hosseini et J. Karimi-Sabet, «Intensification of O2/N2 separation by novel magnetically aligned carbonyl iron powders/polysulfone magnetic mixed matrix membranes,» *Chemical Engineering & Processing,* vol. 150, 2020.

[67] G. A. Truesdale, A. L. Downing et G. F. Lowden, «THE SOLUBILITY OF OXYGEN IN PURE WATER AND SEA-WATER,» *J. appl. Chem.,* 1955.

[68] R. Weiss, «The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater,» *Pergamon Press.,* vol. 17, 1970.

[69] J. C. Gjaldbaek, «The solubility of Hydrogen, oxygen and carbon monoxidein some non polar solvents,» *Acta chemica scandinavica,* vol. 6, 1952.

[70] J. C. Gjaldbaek, «The solubility of hydrogen, nitrogen, oxygen and ethane in normal hydrocarbons,» *Acta chemica scandinavica,* vol. 17, 1963.

[71] A. B. McKeown et R. R. Hibbard, «Determination of Dissolved Oxygen in Hydrocarbons,» *Anal Chem,* vol. 28, 1956.

[72] T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki et H. Yamamoto, «Solubility of Oxygen in Organic Solvents and Calculation of the Hansen Solubility Parameters of Oxygen,» *Industrial & Engineering Chemistry Research,* vol. 53, 2014.

[73] A. Dias, M. Freire, J. Coutinho et I. Marrucho, «Solubility of oxygen in liquid perfluorocarbons,» *Fluid Phase Equilibria,* 2004.

[74] V. Vacek, «The effect of an external magnetic field on the solubility of oxygen in water,» *Thermochimica Acta,* vol. 35, pp. 181-185, 1980.

[75] S. Thomson, «The solubility of hydrogen, nitrogen, oxygen and ethane in normal

hydrocarbons,» *Acta chemica scandinavica,* vol. 17, pp. 127-133, 1963.

[76] Y. I. H. U. J. N. K. K. Noriyuki Hirota, «Magnetic Field Effect on the Kinetics of Oxygen Dissolution into Water,» *Materials Transactions,* vol. 41, n° %18, p. 976, 2000.

[77] K. Fischer et M. Wilken, «Experimental determination of oxygen and nitrogen solubility in organic solvents up to 10 MPa at temperatures between 298 K and 398 K,» *J. Chem. Thermodynamics,* vol. 33, p. 1285–1308, 2001.

[78] A. Friedman, «Intermolecular forces in Air,» *Journal of Research of the National Bureau of Standards,* vol. 58, 1957.

[79] Air-Products, *Systèmes de production de gaz PRISM,* 2009.

[80] «Forces de Van der Waals,» 22 janvier 2014. [En ligne]. Available: https://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/electros_m/vanderwaals/vdwaals.htm. [Accès le janvier 2019].

[81] D. Lide, Handbook of chemestry and physics, 89 éd., Boca Raton, 2008, pp. 10-205.

[82] R. G. Forbes, «Atomic polarisability values in the SI system,» *Surface Science,* vol. 64, pp. 367-371, 1977.

TRAVAUX RÉALISÉS

Participation au congrès ICMF 2019 à Paris avec présentation d'un poster.

Publication d'un article « Journal of Magnetism and Magnetic Materials » en mars 2020 : Absorption processes of gases in liquids: New perspectives from ferrofluids? https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166049

RÉSUMÉ

L'objectif de ma thèse est de déterminer l'impact que pourrait avoir un champ magnétique sur un procédé de séparation d'un mélange constitué de molécules paramagnétiques et diamagnétiques. Plus précisément, le système étudié est l'air. Les molécules d'oxygène, azote et argon ont des propriétés physico-chimiques très similaires, rendant leur séparation très couteuse en énergie et en investissement. Cependant, les propriétés magnétiques des trois molécules diffèrent : l'oxygène est paramagnétique tandis que l'azote et l'argon sont diamagnétiques. Le paramagnétisme de l'oxygène a plusieurs conséquences sur son comportement, élévation de l'énergie interne en présence d'un champ magnétique, et force attractive vers les zones de fort champ magnétique. L'objectif était donc d'explorer différentes façons d'appliquer un champ magnétique sur notre système dans l'espoir que ces comportements aient un impact sur la séparabilité.
La littérature nous a permis de dégager trois axes principaux d'étude. Le premier axe est l'étude thermodynamique d'un équilibre liquide vapeur en présence d'un champ magnétique. Le deuxième concerne l'impact du champ magnétique sur des écoulements gazeux d'air. Et enfin, le dernier se rapporte aux membranes magnétiques constituées d'une membrane dopée avec des particules magnétiques.
Ces trois axes ont alors été étudiés. Une base théorique et de nombreuses expériences ont été menées afin d'observer un quelconque phénomène. La stratégie consistait à multiplier les approches avec une multitude de prototypes afin de repérer la solution la plus prometteuse pour un procédé de séparation.
Concernant les membranes magnétiques, nous n'avions ni le savoir-faire pour les réaliser ni le temps pour nous en procurer. En revanche, nous nous sommes inspirés de ces expériences pour évaluer le potentiel de nanoparticules magnétiques dans un procédé de séparation. L'interaction entre les nanoparticules et l'oxygène a été évaluée, ainsi qu'une campagne de solubilité de l'oxygène dans un ferrofluide (solvant contenant des nanoparticules magnétiques).
Il a été démontré que l'impact d'un champ magnétique sur un équilibre thermodynamique n'était pas suffisamment significatif pour l'employer dans un procédé de séparation. La piste d'un procédé cinétique est plus prometteuse. Les expériences avec écoulement semblent être impactées par un champ magnétique, mais cet impact reste très modéré. Ce travail a exposé toute la complexité pour modéliser les phénomènes et trouver les géométries et conditions requises pour obtenir des résultats intéressants dans le cas de procédés avec écoulement. En revanche, la piste des nanoparticules est très prometteuse. Même si mes études n'ont montré aucun impact du champ magnétique sur la solubilité dans un ferrofluide ou l'interaction directe entre les nanoparticules et l'oxygène, la littérature fait état de résultats significatifs en employant des systèmes membranaires.

MOTS CLÉS

procédés de séparation | mesures expérimentales | magnétisme | nanoparticules | thermodynamique | hydrodynamique

ABSTRACT

The purpose of my thesis is to evaluate the impact of a magnetic field on the separation process of a mixture of paramagnetic and diamagnetic molecules. More precisely, the system of interest is the air. Oxygen, nitrogen and argon have quite similar chemicophysical properties, so the energy and the economical cost to separate those molecules are pretty high. However, the magnetic properties of those three molecules are different: the oxygen is paramagnetic whereas the nitrogen and the argon are diamagnetic. The internal energy of oxygen increases when a magnetic field is applied to the molecule, and a force attracts the oxygen towards the area with the higher magnetic field. The objective was to explore different ways to apply a magnetic field to our system in order to observe an impact on the possibility to separate the molecules.
Literature reveals three major axes of study. The first one is the thermodynamic study of liquid-vapor equilibrium under a magnetic field. The second one is about the impact of a magnetic field on the hydrodynamic flow of gaseous air. And the le last one, concerns the magnetic membranes composed of a membrane doped with magnetic particles.
Those three axes have been studied. A theoretical analysis and several experiments have been conducted to observe an impact of the magnetic field. The strategy was to explore many approaches with a multitude of prototype in order to find the most valuable solution for a separation process.
For the magnetic membranes, we had neither the knowledge to synthesis one nor the time to acquire one. However, we tried to reproduce the concept to evaluate the potential of magnetic nanoparticles in a separation process. The interaction between nanoparticles and oxygen has been evaluated. A campaign of measure on the solubility of oxygen in a ferrofluide (solvent containing magnetic nanoparticles) has been conducted.
We prove that the impact of the magnetic field on the liquid/vapor equilibrium is too weak to use it in an industrial separation process. The lead of a kinetic process is more encouraging. The experiments with hydrodynamic flows seem to be impact by a magnetic field, even if this impact is pretty moderate. In this work, the complexity of the simulation of the phenomenon in order to establish the best geometry and conditions for the process was described. However, the lead of nanoparticles is promising. Even if my study did not reveal any influence of the magnetic field on the solubility in a ferrofluid nor on the interaction between oxygen and the nanoparticles, literature shows impressive results for systems using magnetic membranes.

KEYWORDS

separation processes | experimental measurements | magnetism | nanoparticles | thermodynamic | hydrodynamic