

# Analyse des transferts thermiques dans les microréacteurs multifonctionnels avec une réaction de neutralisation acide/base

Houssein AMMAR<sup>1</sup>, Bertrand GARNIER<sup>1</sup>, Ahmed OULD EL MOCTAR<sup>1</sup>, Fabrice MONTI<sup>2</sup>, Hervé WILLAIME<sup>2</sup>, Karine LOUBIERE<sup>3</sup>, Laurent PRAT<sup>3</sup>, Christophe GOURDON<sup>3</sup>, Hassan PEERHOSSAINI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Thermocinétique, UMR CNRS 6607, Université de Nantes, 44306 Nantes

<sup>2</sup> Laboratoire Gulliver UMR 7083, CNRS-ESPCI, 75005 Paris

<sup>3</sup> Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université de Toulouse, INPT, CNRS, 31432

**Résumé :** L'analyse des transferts thermiques au sein des microréacteurs est généralement peu abordée, ceci étant en partie lié aux difficultés de réaliser des mesures de température à l'échelle des microcanaux (typiquement de largeur 200  $\mu\text{m}$  et de hauteur 10 à 200  $\mu\text{m}$ ). Dans nos travaux, un fluxmètre 2D réalisé à partir de dépôts couches minces d'or d'épaisseur 85 nm a été conçu, fabriqué et testé, afin d'obtenir la distribution de températures et de flux de chaleur à l'interface fluide/paroi dans la direction de l'écoulement. Des essais réalisés avec une réaction « modèle » de neutralisation acide/base et un microcanal en T (500  $\mu\text{m}$   $\times$  50  $\mu\text{m}$   $\times$  35 mm) ont permis de mesurer les effets exothermiques et de retrouver à 7% près l'enthalpie de réaction pour des débits identiques de réactifs, NaOH et HCl, variant entre 0.4 et 1 mL/h.

## Nomenclature

$C$	Concentration en réactifs, $\text{mol.L}^{-1}$	$n$	Nombre de moles de réactifs
$e$	Épaisseur du substrat du fluxmètre, $m$	$Q$	Débit, $\text{mL/h}$
$E, U$	Tensions de déséquilibre, d'alimentation, $V$	$R$	Résistance électrique des dépôts, $\Omega$
$h_c$	Coefficient d'échange, $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	$T, \theta$	Température, $K$
$h$	Hauteur du microcanal, $m$	$\alpha$	Coefficient de température, $\text{K}^{-1}$
$\Delta H$	Enthalpie de réaction, $\text{kJ.mol}^{-1}$	$\varphi$	Densité de flux de chaleur, $\text{W.m}^{-2}$
$L, l$	Longueur et largeur du microcanal, $m$	$\Phi$	Flux de chaleur, $W$
$m$	Débit massique de réactifs, $\text{Kg.s}^{-1}$	$\lambda$	Conductivité thermique, $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$C_p$	Capacité calorifique, $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$		

## 1. Introduction

L'étude et la maîtrise des processus réactionnels au sein des microréacteurs nécessitent la connaissance et le contrôle des températures. Compte-tenu des faibles dimensions des microcanaux, une métrologie thermique adaptée est requise : elle doit être la moins intrusive possible et offrir une bonne sensibilité aux événements thermiques se produisant dans les écoulements et induisant des transferts thermiques fluide/paroi. Le peu de travaux référencés sur les aspects thermiques en microfluidique est en partie lié à la difficulté de réaliser des mesures de température à l'échelle des microcanaux. Le tableau 1 présente les principaux types d'instrumentation thermique utilisés actuellement pour accéder aux températures à l'interface fluide /paroi. Les faibles dimensions des microcanaux rendent la mise au point de ces techniques délicate et les sources de biais nombreuses. Quant à la mesure de température au sein du fluide en écoulement, quelques techniques existent (fluorescence induite par laser (LIF), cristaux liquides encapsulés [8]), mais demeurent également difficiles à mettre en œuvre.

D'une manière générale, les techniques expérimentales constituent encore à l'heure actuelle un verrou dans l'étude et la maîtrise des processus réactionnels au sein des microréacteurs, ceci étant essentiellement lié à la taille des microsystèmes étudiés. Ils introduisent souvent des biais de mesure par leur simple présence ou manque de résolution (notamment spatialement).

Tableau 1 : Comparaison des types d'instrumentation thermique en microfluidique

Instrumentation	Ref	Commentaires
Microthermocouples filaires insérés dans la paroi	[1, 2]	intrusif, incertitude sur la position
Imagerie infrarouge	[3]	résolution spatiale : $\sim 30 \mu\text{m}$ mesures à l'interface fluide/solide difficiles
Diodes Zener	[4]	forte sensibilité ( $200\text{mV}/^\circ\text{C}$ ) mais signal bruité
Calorimètre	[5]	calorimètre à base d'éléments Peltier de dim cm
Couches minces thermorésistives ou thermocouples	[6, 7]	température à l'entrée et à la sortie du canal

Dans notre étude, des capteurs thermiques peu intrusifs ont été réalisés par l'intermédiaire de thermo-résistances à base de dépôts couches minces, ces capteurs permettant des mesures de température et de flux de chaleur à l'interface paroi/fluide. Le fluxmètre 2D ainsi développé est similaire à celui développé dans une étude précédente [9]. Il s'agit de présenter ici, d'une part un nouveau fluxmètre avec des éléments thermo-résistifs plus courts (longueur  $150 \mu\text{m}$  au lieu de  $2000 \mu\text{m}$  [9]), et d'autre part d'analyser les effets thermiques de systèmes réactifs en écoulement. En complément du développement de ces mesures thermiques locales, des premières mesures par caméra infrarouge ont également été réalisées afin d'obtenir une cartographie des champs de température sur la face externe d'une lame en verre recouvrant le canal siège d'écoulements de réactifs.

## 2. Dispositif expérimental et étalonnage

Une série de 40 capteurs réalisés à partir de dépôts d'or d'épaisseur  $85 \text{ nm}$  et disposés de part et d'autre d'une plaque en borosilicate de dimensions  $80 \times 80 \times 1 \text{ mm}^3$  permet de réaliser des mesures de température et d'en déduire la distribution de flux de chaleur suivant la direction de l'écoulement. Les éléments thermorésistifs centrés sur l'axe du microcanal ayant une longueur de  $150 \mu\text{m}$  et une largeur de  $30 \mu\text{m}$  (fig. 1) présentent la partie du motif de plus grande résistance électrique.

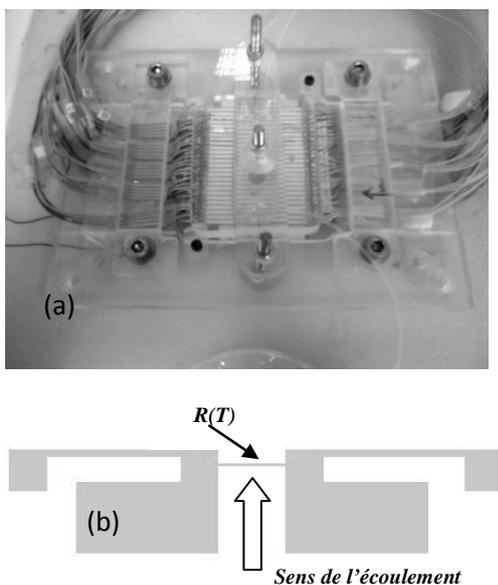


Figure 1 : (a) Montage complet, (b) Schéma d'un capteur avec un élément thermorésistif  $R(T)$  (dépôt d'or de dimensions  $30 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m} \times 85 \text{ nm}$ )

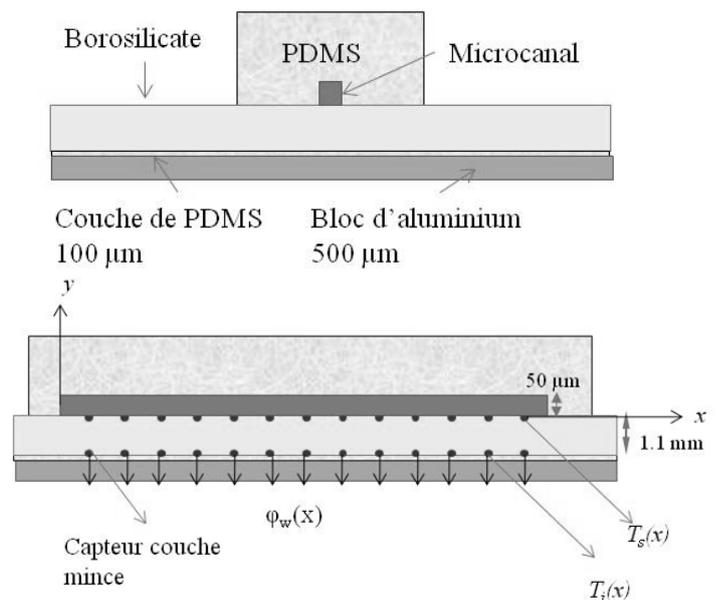


Figure 2 : Coupes du microcanal (a) transversale et (b) longitudinale

Les dépôts couches minces ont été insérés dans autant de ponts de Wheatstone contrôlés en température par un bain thermostaté à 12°C. Les tensions de déséquilibre  $\Delta E$  des 40 ponts sont mesurées sur les différentes voies du système d'acquisition (Keithley 3706). Un branchement de type trois fils permet de soustraire dans l'expression de la tension de déséquilibre des ponts la contribution des branches des dépôts d'or situés de part et d'autre des éléments thermorésistifs centraux placés dans le microcanal. La variation de résistance électrique des thermorésistances dépend linéairement de la température :  $\delta R = R \alpha \delta \theta$  où  $\alpha$  est le coefficient de température. La dépendance en température de la tension de déséquilibre  $E$  des ponts est linéaire et la pente  $\delta E / \delta \theta$  a pour expression :

$$\frac{\delta E}{\delta \theta} = \alpha \cdot U \cdot \frac{R}{R_l \cdot (1 + R / R_l)^2}$$

où  $R_l$  est la résistance dans le pont située en vis à vis de celle mesurée,  $R$ , et  $U$  est la tension d'alimentation des ponts qui est typiquement égale à  $U = 180$  mV et assurée par une batterie de 12 volts en série avec des résistances chargées de faire chuter la tension. L'étalonnage  $E / U = f(\theta)$  a été réalisé dans une étuve avec 5 paliers de température successifs compris entre 15 et 30°C. Dans ces conditions, la sensibilité moyenne des 40 thermorésistances déposées de part et d'autre du substrat en borosilicate est de 28.2  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ , le courant traversant chaque thermorésistance étant de l'ordre de 4.5 mA.

### 3. Auto-échauffement des thermorésistances

L'utilisation de thermorésistances ne requiert que le dépôt d'un seul matériau métallique contrairement à des thermocouples déposés, toutefois, lors de l'utilisation des thermorésistances, il faut veiller à ne pas produire un effet Joule trop important engendrant une élévation de température parasite notable. Le champ de température dans le dispositif ainsi que le champ de potentiel dans un capteur métallique ont ainsi été calculés en régime permanent à l'aide d'un code en éléments finis 3D (Comsol version 3.4) pour déterminer l'effet Joule et l'autoéchauffement lors du passage de courant dans les capteurs. La figure 3 illustre les échauffements moyen et maximal de l'élément résistif central ainsi que l'effet Joule de la résistance totale en fonction du coefficient de transfert pour un courant d'alimentation de 4,5 mA,  $T_E$  étant la température au loin.

La puissance dissipée par effet Joule varie entre 0.158 et 0.162 mW et reste faible devant le chauffage produit par la chaufferette du montage complet (typiquement 1 W). En effet, les 40 capteurs générant  $40 \times 0.16 = 6.4$  mW, le flux thermique lié à l'effet Joule parasite est de l'ordre de seulement 0.7% du flux de chauffage. En ce qui concerne les échauffements, il apparaît qu'ils ne dépassent pas 0.1°C dans la gamme de coefficients d'échange ( $10^4$  à  $10^5$   $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) classiquement observée en microfluidique [9]. Les perturbations de flux et de température dues à l'effet Joule restent donc faibles dans les thermorésistances pour le courant d'alimentation utilisé (4.5 mA).

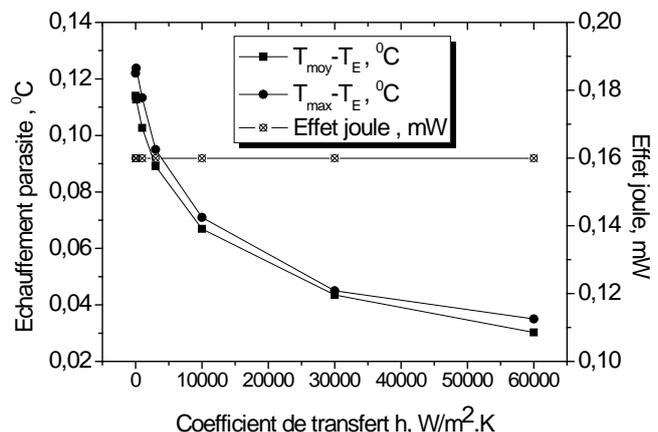
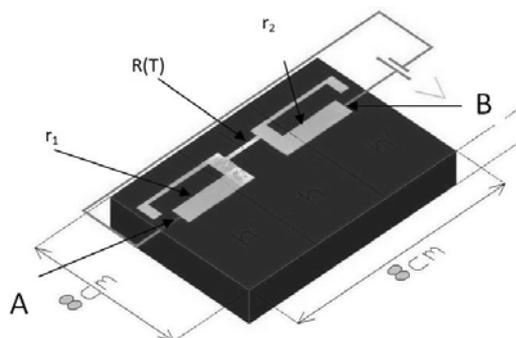


Figure 3 : Modèle étudié et auto-échauffement en fonction du coefficient d'échange dans le microcanal

## 4. Analyse des effets thermiques de la neutralisation acide base

### 4.1. Choix de la réaction modèle

La réaction modèle choisie est une réaction acido-basique mettant en présence de l'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Il s'agit d'une réaction à cinétique rapide. ( $k_0 \sim 10^8 \text{ m}^3/\text{mol/s}$ ) et exothermique dont l'enthalpie de réaction, bien connue dans la littérature [10], a pour valeur 56.5 kJ/mol. Les expériences sont réalisées en conditions stœchiométriques et les concentrations en acide et base sont égales à  $0.8 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le canal en T utilisé est présenté dans la figure 4. Dans la gamme de débits explorée (0.4 à 1 mL/h), l'écoulement est laminaire ; la longueur du microcanal est suffisante pour que la réaction soit terminée avant que le fluide n'atteigne la sortie.

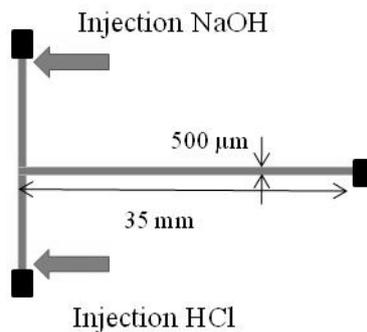


Figure 4 : Microcanal en T ( $l=500 \mu\text{m}$ ,  $h=50 \mu\text{m}$ ,  $L=35 \text{ mm}$ ).

Les distributions de température, obtenues avec différents débits variant entre 0.4 et 1 mL/h, pour chacun des réactifs, sont présentées dans la figure 5 (température initiale =  $14.1^\circ\text{C}$ ).

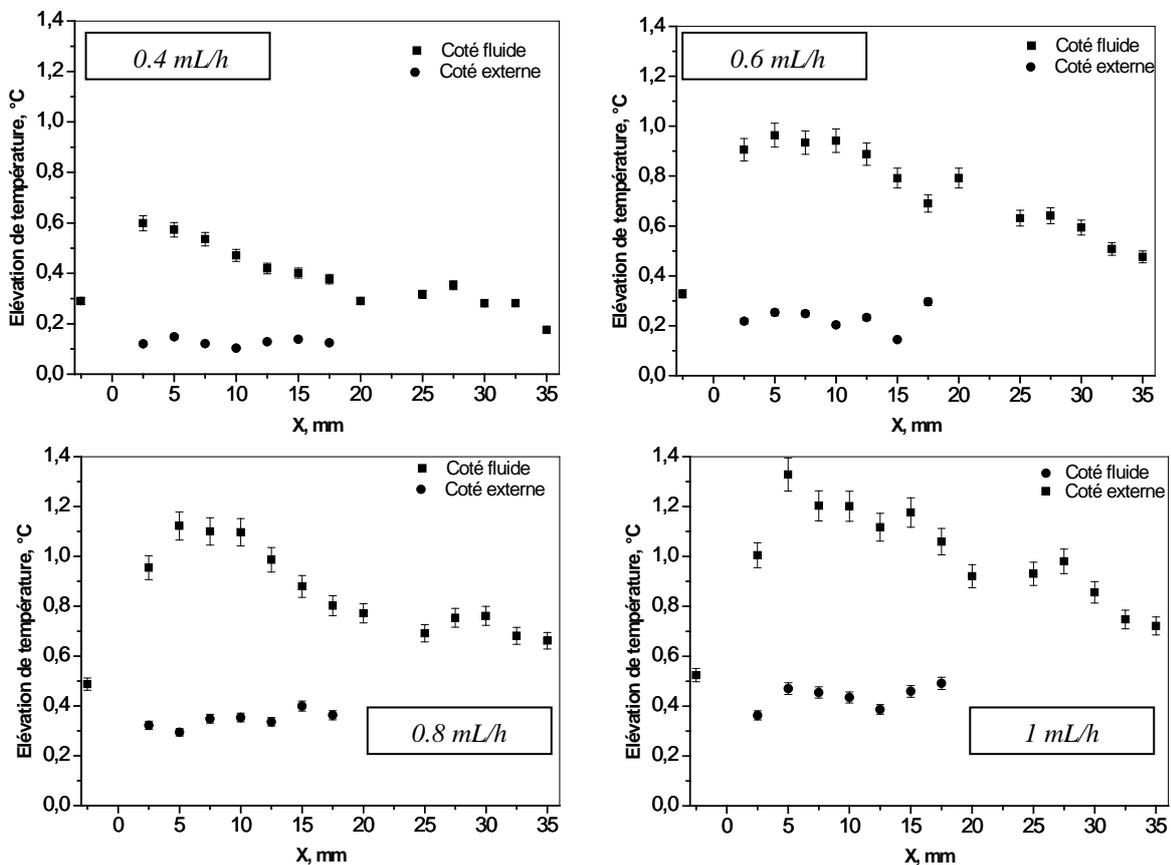


Figure 5 : Distribution de température sur les 2 faces du fluxmètre pendant l'écoulement des réactifs NaOH/HCl ( $C=0.8 \text{ mol/L}$ , débits  $Q_{\text{HCl}} = Q_{\text{NaOH}}$  variant de 0.4 à 1 mL/h)

Du coté fluide, l'élévation de température diminue le long du microcanal alors qu'elle demeure constante du coté externe. Des débits de réactifs croissants (i.e. pour des temps de séjour décroissants) induisent logiquement une augmentation des maxima d'élévation de températures : ces maxima donnent les lieux des points chauds dans le micro-canal.

#### 4.2 Flux de chaleur dégagé lors de la réaction et mesure de l'enthalpie de réaction

A partir des profils axiaux de températures indiquées par le réseau de thermorésistances situées de part et d'autre du substrat, les distributions de flux de chaleur à l'interface fluide/paroi ont été calculées en modélisant les transferts thermiques en 2D dans le substrat de borosilicate du fluxmètre à l'aide d'un code éléments finis (COMSOL v3.4. -10675 mailles). L'équation de la chaleur a été résolue en 2D stationnaire avec une conductivité thermique du borosilicate égale à  $1.13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Les distributions de densité de flux de chaleur à l'interface fluide/paroi dans la direction de l'écoulement sont présentées dans la figure 6 pour différents débits de réactifs. Quels que soient les débits de réactif, un maximum est observé à une distance proche entre 0,005 et 0,013 m de l'entrée du canal principal ; sa valeur dépend du débit de réactifs.

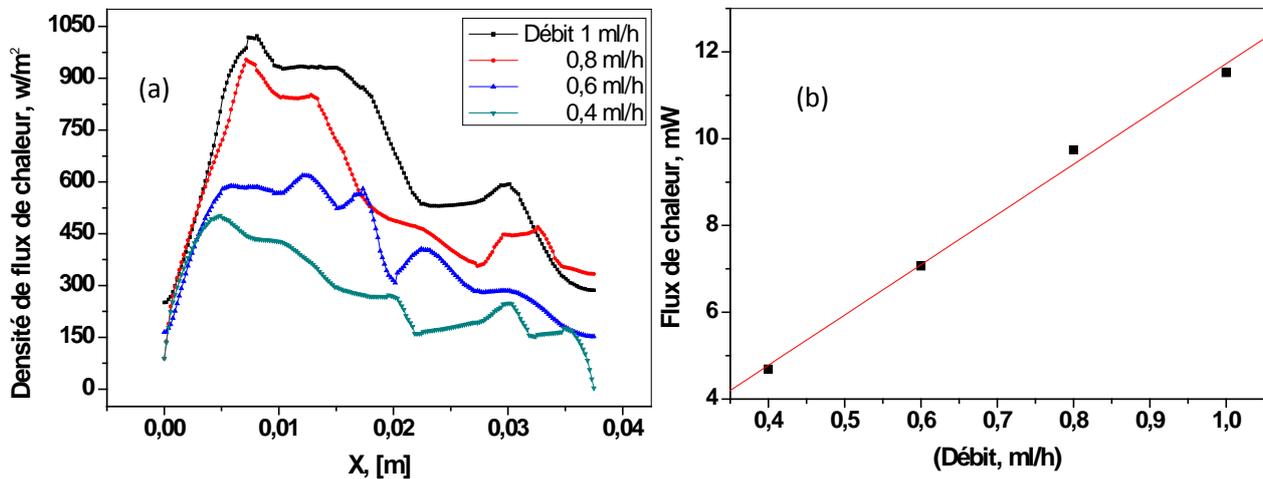


Figure 6 : (a) Distribution de flux de chaleur à travers les parois, (b) Flux de chaleur moyen dégagé en fonction du débit de réactif. (Réaction HCl/NaOH ; C=0.8 mol/l)

Pour mesurer l'enthalpie de réaction, le bilan suivant est à considérer :

$$\text{Flux de chaleur de réaction} = m \cdot c_p \frac{dT_x}{dx} dx + \text{Flux à travers les parois} \quad (1)$$

$$\text{Flux de chaleur de réaction} = -\frac{dn}{dx} dx \cdot \Delta H_{\text{réaction}} \quad (2)$$

$$\text{D'où :} \quad -Q \cdot \frac{dC}{dx} \cdot \Delta H_{\text{réaction}} \cdot dx = m \cdot c_p \cdot \frac{dT_x}{dx} dx + \frac{\lambda}{e} \cdot (T_s - T_i) \cdot l \cdot dx \quad (3)$$

Dans le cas présent, la variation de température du fluide entre l'entrée et la sortie est négligeable ( $T_{\text{entrée}} \approx T_{\text{out}}$ ), le premier terme dans la partie gauche de l'équation (3) devient ainsi négligeable. En intégrant l'équation (3) sur toute la longueur L du microcanal, il vient :

$$-\int_0^L Q \cdot \frac{dC}{dx} \cdot \Delta H_{\text{réaction}} \cdot dx = \int_0^L \frac{\lambda}{e} \cdot (T_s - T_i) \cdot l \cdot dx = Q \cdot C_0 \cdot \Delta H = \phi \quad (4)$$

Où  $T_s$  et  $T_i$  sont les températures mesurées de part et d'autre du fluxmètre.

$$\text{Soit,} \quad \Delta H = \frac{\int_0^L Q \cdot \frac{dC}{dx} \cdot \Delta H_{\text{réaction}} \cdot dx}{Q \cdot C_0} = \frac{\phi}{Q \cdot C_0} \quad (5)$$

Tableau 2 : Valeurs de  $\Delta H$  pour plusieurs débits.

Débit (mL/h)	0,4	0,6	0,8	1
$\Delta H$ (kJ/mol)	55,18	52,88	54,66	51,8

Les valeurs de  $\Delta H$  en fonction des débits de réactifs sont reportées dans le tableau 2. Dans la figure 6b, la relation entre le flux total dégagé par la réaction et le débit apparaît linéaire avec  $\phi_{[mW]} = 11.24 \cdot Q_{[mL/h]}$ . L'enthalpie totale de réaction est alors de 53.63 kJ/mol (Eq. 4). Un écart inférieur à 7% par rapport à la valeur théorique (56,5 kJ/mol, [10]) est obtenu.

Par ailleurs, des analyses complémentaires par caméra infrarouge ont été réalisées afin de visualiser l'ensemble du champ de température au sein de ces microréacteurs [3]. Le dispositif utilisé est une caméra infrarouge de type FLIR-Titanium 7500 avec un objectif de 50 mm, 160 × 128 pixels et une sensibilité de 17 mK (fig. 7). Le microcanal en T réalisé en PDMS, de dimensions  $l=500 \mu\text{m}$ ,  $h=50 \mu\text{m}$  est recouvert d'un couvre lame en verre d'épaisseur égale à 100  $\mu\text{m}$ . On peut ainsi observer le caractère exothermique de la réaction ainsi que la diffusion de la chaleur dans la lame de verre. Les analyses par camera infrarouge vont être poursuivies en utilisant des lames en sélénure de zinc transparentes dans la gamme de longueur d'onde de mesures de la caméra (entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ ), nous permettant ainsi d'accéder au champ de température à l'interface fluide/paroi.

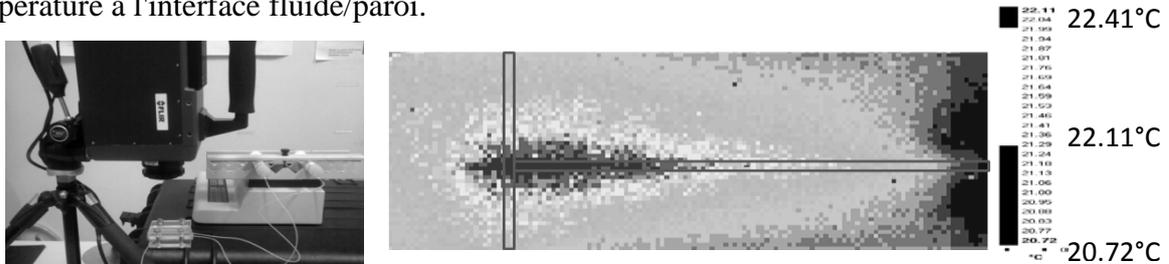


Figure 7 : Caméra infrarouge et cartographie de température sur une paroi en verre d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  recouvrant un microcanal en T ( $l=500 \mu\text{m}$ ,  $h=50 \mu\text{m}$ ,  $L=45 \text{ mm}$ ) siège d'un écoulement de réactifs HCL/NaOH (0.8 mole/l ; 0.6 ml/h)

## 5. Conclusion

Dans cette étude, un nouveau capteur fluxmétrique 2D à base de dépôts de couches minces a été développé pour l'analyse des transferts thermiques dans les microréacteurs. L'utilisation de dépôts couches minces en paroi rend la métrologie peu intrusive et très sensible aux événements thermiques au sein de l'écoulement.

Des tests réalisés avec une réaction chimique « modèle » de type neutralisation acide/base ont permis d'obtenir des enthalpies de réaction relativement proches des valeurs théoriques (à 7% près), les écarts étant probablement dus à des pertes thermiques non prises en compte, par exemple vers les 3 autres parois en PDMS du microcanal.

## Références

- [1] O. Mokrani, B. Bourouga, C. Castelain *et al.*, *Int. J. Heat Mass Trans.*, 52-5-6( 2009) 1337-1352
- [2] R. Baviere, M. Favre-Marinet, S. Le Person, *Int. J. Heat Mass Trans.*, 49 (2006) 3325–3337
- [3] C. Pradere, M. Joanicot, J.C. Batsale *et al.*, *InfraRed Thermogr.* 3 (1) (2006) 117–135
- [4] B. Marty, *Thèse Université Toulouse III- P Sabatier*, 17 Novembre 2009
- [5] C. Hany, H. Lebrun, C. Pradere, J. Toutain , J.C. Batsale, *Chem. Engng J.*, 160 – 3 (2010) 814-822
- [6] G. Velve Casquillas G., F. Bertholle *et al.*, *Microelec. Engineer*, 85(2008) 1367-1369
- [7] M. Klonz, T. Weimann, *IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement*, 38(2) 1989
- [8] A. M. Chaudhari. *et al.*, *J. MEMS*, 7-4(1998)345-355
- [9] D. Hamadi, H. Ammar, B. Garnier *et al.*, *Congrès SFT 2010*, 25-28 mai (2010) 575- 580
- [10] J. Jodan, T.G. Alleman, *Anal. Chem.*, 29(1957), 9.

Les auteurs remercient le Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS pour son soutien dans ce programme de recherche portant sur les microéchangeurs multifonctionnels (PR Miemuf).