

# Caractérisation thermochimique par thermographie InfraRouge d'écoulements diphasique réactifs en millifluidique

Marta Romano<sup>1</sup>, Christophe Pradere<sup>2,\*</sup>, Jean Toutain<sup>2</sup>, Cindy Hany<sup>1</sup>, Jean Christophe Batsale<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LOF, Université Bordeaux 1, UMR CNRS-Rhodia-UB1 5258, 178, Avenue du docteur Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France.

<sup>2</sup> I2M, Département TREFLE, UMR CNRS 5295 – site ENSAM Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence Cedex, France.

\* (auteur correspondant : [christophe.pradere@ensam.eu](mailto:christophe.pradere@ensam.eu))

**Résumé** - L'objet de ce travail est la mise au point d'une méthode thermique basée sur la mesure d'un champ de température par thermographie IR afin d'étudier des réactions chimiques ou des changements de phase au sein de systèmes millifluidiques diphasiques sous écoulement. L'originalité de ce travail réside dans l'application d'un modèle de type régime périodique établi à ce problème. Dans ce cas, chaque goutte est vue comme un réacteur isolé sous écoulement parfaitement périodique. L'idée majeure de ce travail est d'assimiler la composante continue de cet écoulement à un milieu homogène équivalent puis de soustraire ce comportement moyen afin d'étudier plus localement les fluctuations c'est-à-dire les échanges entre phases. Enfin, la détermination de l'enthalpie d'une réaction chimique est réalisée avec cette méthode.

## Nomenclature

$C_p$	capacité calorifique $J.kg^{-1}.K^{-1}$
$h$	coefficient de transfert, $W.m^{-2}.K^{-1}$
$S$	surface d'échange, $m^2$
$V$	volume, $m^3$
$T$	température, $K$
$v$	vitesse, $m.s^{-1}$
$H$	coefficient global d'échange, $s^{-1}$
$L$	longueur, $m$
$t$	temps, $s$
$d$	diamètre, $m$
$Q$	débit volumique, $m^3.s^{-1}$

## Symboles Grecs

$\rho$	masse volumique, $kg.m^{-3}$
$\Phi$	terme source, $K.s^{-1}$
$\lambda$	conductivité, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$\varphi$	source surfacique, $W.m^{-2}$
$\phi$	terme source, $W$

## Indices et exposants

$G$	Goutte
$H$	Huile
$P$	Paroi

## 1. Introduction

Les précédentes études [1-2] ont permis de développer des calorimètres quantitatifs et sans contact par thermographie IR pour l'estimation d'enthalpie et de cinétiques en écoulement de type coflow. L'inconvénient majeur de ces écoulements est que les temps de mélange des réactifs est important et qu'il n'est pas possible d'étudier des milieux quasi solide. En revanche, l'utilisation d'écoulements de type diphasique [3-5] qui consiste en la réalisation d'un train périodique de gouttes (milieu réactif) espacées par une phase porteuse d'huile est bien plus riche. Dans ce cas, chaque goutte peut être considérée comme un milliréacteur où le mélange est essentiellement piloté par les recirculations hydrodynamiques [6], ce qui permet de diminuer le temps d'homogénéisation du milieu. Ainsi, il devient important de développer de nouvelles méthodes adaptées à ce type d'écoulements afin de pouvoir caractériser thermiquement le milieu diphasique. Pour cela, il faut estimer : (i), les coefficients d'échanges thermiques, (ii), le terme source volumique et (iii), la cinétique de la réaction. Dans cette

étude, nous nous intéressons particulièrement à l'estimation des coefficients d'échange entre la goutte, la phase porteuse et la paroi du milliréacteur isopéribolique.

## 2. Dispositif de mesure

Le montage expérimental est illustré par la figure 1.a. Il s'agit d'un réacteur tubulaire (3.2 mm de diamètre externe et 1.6 mm de diamètre interne) en PTFE (polymère PolyTetraFluorEthylene) ( $\lambda = 0.25 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ), inséré dans une plaque de laiton ( $\lambda = 110.78 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) thermostatée qui permet des conditions isopériboliques ( $T$  imposée par le laiton, figure 1.b). Les espèces chimiques et la phase porteuse (huile) sont injectées via un pousse seringue (NEMESYS de Cetoni) qui permet de contrôler le débit volumique de chaque fluide. Une caméra infrarouge CEDIP, JADE MWIR J550 (In-Sb, 1.5 - 5.2  $\mu\text{m}$ , 240 x 320 pixels, pitch 30  $\mu\text{m}$ ) et un objectif de 25 mm MWIR F/2 (résolution spatiale 250  $\mu\text{m}$ ) est utilisée pour enregistrer l'évolution temporelle de la température du train de gouttes.



Figure 1.a : Photographie du dispositif expérimental

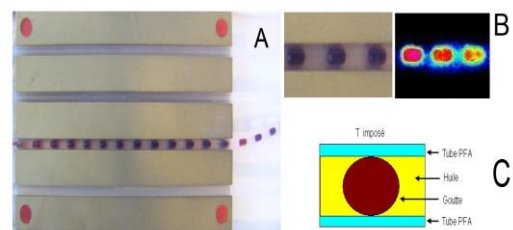


Figure 1.b : Photographie du réacteur et schéma du système thermique

## 3. Principe de la méthode proposée

Tout d'abord il est important de mettre en évidence les avantages de ce système. Voir figures 2, il est possible de faire varier le ratio entre le débit de la phase porteuse (huile silicone dans ce cas) et la goutte (eau). Figure 2.a, on peut noter que l'espacement ainsi que la forme de la goutte varie énormément. D'un point de vue thermique cela va influencer sur les échanges thermiques entre la goutte et l'huile et surtout sur l'échange entre les fluides et la paroi. De la même façon, figure 2.a, pour un même ratio, un changement de débit total n'a aucune influence sur la géométrie du problème car les longueurs et les formes sont conservées. Sachant que la longueur du canal est fixe, cela va faire varier le temps de résidence et donc la vitesse d'écoulement. D'un point de vue chimique ou thermique, cela va permettre une meilleure résolution temporelle lors des mesures.

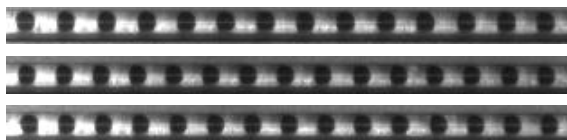


Figure 2.a : Image visible d'un train de gouttes pour un  $Q_T$  variable et un ratio huile-eau de 2, du haut vers le bas,  $Q_T=10, 20$  et  $30 \text{ ml/h}$

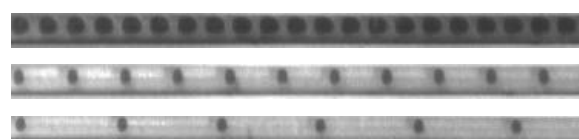


Figure 2.b : Image visible d'un train de gouttes pour un débit total fixe et différents ratio huile-eau, du haut vers le bas,  $R=1, 4$  et  $10$

De la même façon, à partir des observations visibles il est possible de déterminer la longueur de la goutte et de la phase porteuse ainsi que les vitesses pour différents débits totaux et ratios. Figure 3.a, on observe que la longueur d'huile ne fait qu'augmenter avec le ratio alors que celle de l'eau diminue et tend vers une constante. En revanche, figure 3.b, il

faut noter que la vitesse varie linéairement avec le débit total alors qu'elle reste quasiment constante lorsque le rapport de débit varie.

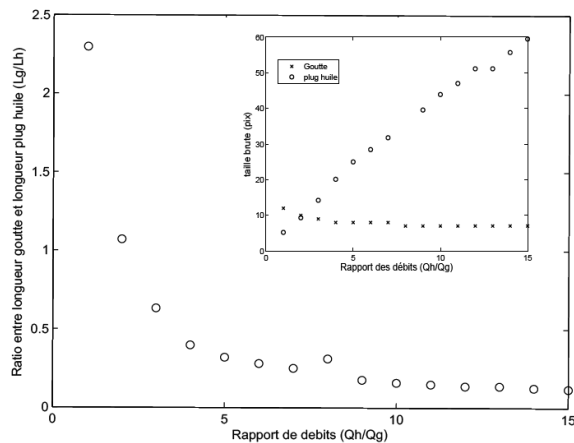


Figure 3.a : Longueurs goutte et huile en fonction du ratio de débit huile-eau (en haut à droite) et rapport  $L_H/L_G$  calculé à partir des images visibles pour un débit total fixe.

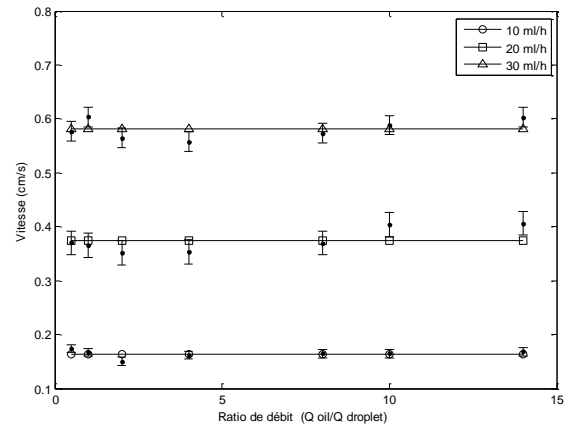


Figure 3.b : Vitesses gouttes et huile en fonction du ratio de débit huile-eau pour différents débits totaux estimés à partir de films visibles.

De ces observations, il apparaît clairement que l'hydrodynamique au sein de ces systèmes est parfaitement maîtrisée assurant ainsi une très bonne stabilité et reproductibilité des tailles de gouttes et des vitesses. Compte tenu de ces remarques, il est envisagé de se placer directement dans le repère local d'un ensemble eau-huile pour développer les modèles thermiques grâce à l'estimation au préalable de la vitesse de l'écoulement.

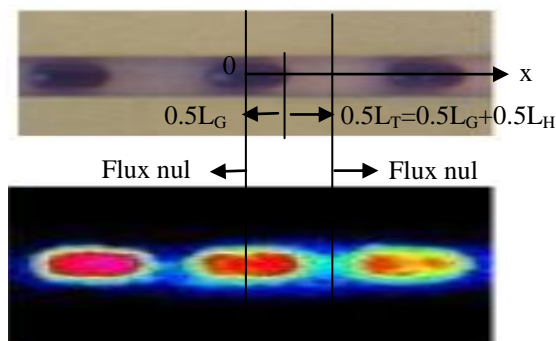


Figure 4.a : Image visible et thermique dans le repère local (Lagrangien) d'une période eau-huile

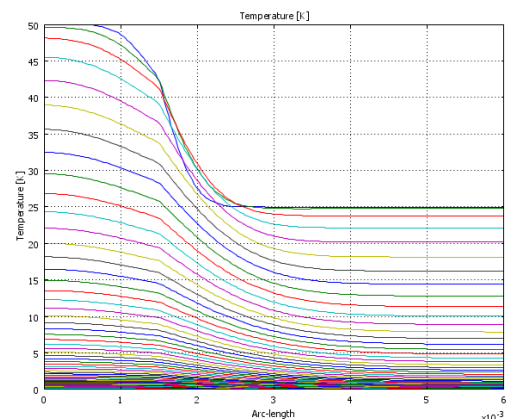


Figure 4.b : Profils de températures calculés le long de l'axe  $x$  à différents instants pour  $T_{G0}=50^{\circ}\text{C}$  et  $T_{H0}=25^{\circ}\text{C}$  pour un ensemble eau-huile de longueurs  $L_G=x$  et  $L_H=y$

D'après le schéma figure 4.a le système d'équations suivant avec : (i), conditions aux limites de type flux nul, (ii) échanges convectifs entre les fluides et la paroi, (iii) des températures initiales pour les deux milieux, (iv), une continuité des températures et des flux à l'interface eau-huile et (v), un terme source lié à la réaction chimique peut être écrit :

$$\lambda_G L_G \frac{\partial^2 T_G(x,t)}{\partial x^2} + \phi(x,t) - h_p (T_G(x,t) - T_p) = \rho_G C_{pG} L_G \frac{\partial T_G(x,t)}{\partial t}$$

$$\lambda_H L_H \frac{\partial^2 T_H(x,t)}{\partial x^2} - h_p (T_H(x,t) - T_p) = \rho_H C_{pH} L_H \frac{\partial T_H(x,t)}{\partial t}$$
(1)

D'après les résultats obtenus voir figure 4.b il apparaît que chacun des deux milieux va subir un comportement de type « effusif » au temps court puis de type capacitif au temps long. Ces comportements vont être fonction des rapports des propriétés thermiques et des longueurs des milieux. Il faut noter que, le point situé sur la condition aux limites de type flux nul et représentant la valeur maximale de température de chacun des milieux est celui qui va être le plus effusif.

Dans cette étude, et ceux malgré le comportement thermique décrit précédemment il est envisagé en première approximation de représenter le problème thermique comme celui de deux corps thermiquement minces. En effet, dans ce repère local, la grandeur caractéristique des milieux (eau et huile) est très proche de celle du diamètre interne du tube. De plus, vues les propriétés thermiques des fluides, on peut calculer le nombre de Biot et montrer que  $Bi < 1$ .

Ainsi, on assume que le système peut être assimilé à un corps thermiquement mince à deux températures i.e., que le champ de température dans la goutte est homogène. Ainsi dans ce repère lagrangien, en moyennant spatialement la température sur la période de chacun des milieux le système d'équations (1) peut se réduire au système d'équations suivant :

$$\frac{dT_G(t)}{dt} = -H_{GP} (T_G(t) - T_p) - H_{GH} (T_G(t) - T_H(t)) + \Phi(t)$$

$$\frac{dT_H(t)}{dt} = -H_{HP} (T_H(t) - T_p) - H_{HG} (T_H(t) - T_G(t))$$
(2)

Avec,

$$H_{GP} = \frac{h_{GP} S_{GP}}{\rho C_{pG} V_G}; \quad H_{GH} = \frac{2h_{GH} S_{GH}}{\rho C_{pG} V_G}; \quad H_{HP} = \frac{h_{HP} S_{HP}}{\rho C_{pH} V_H}; \quad H_{HG} = \frac{2h_{HG} S_{HG}}{\rho C_{pH} V_H}; \quad \Phi(t) = \frac{\phi(t)}{\rho C_{pG} V_G}$$
(3)

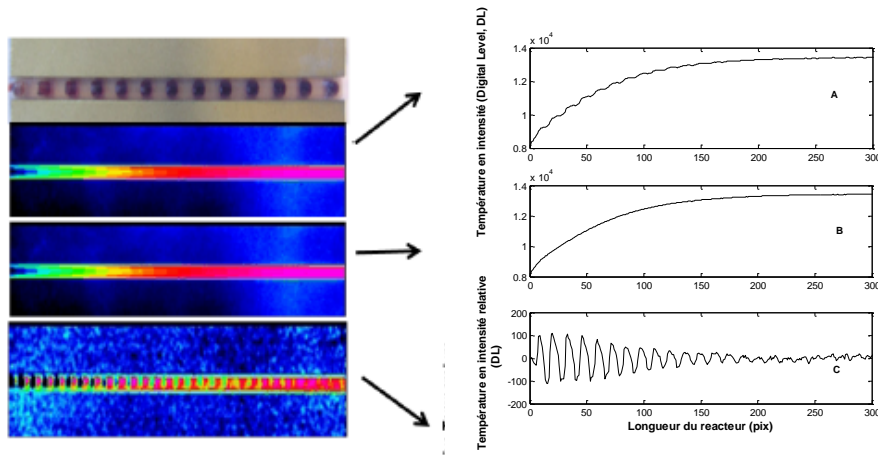


Figure 5 : Image visible du train de gouttes puis champ de température mesuré à un instant  $t$ , champ moyenné sur  $N$  périodes et champ fluctuant (soustraction du champ brut et moyenné) ainsi que les profils de température extrait le long du canal pour chacun des cas.

Lors d'un précédent papier présenté à la SFT [7], l'étude de sensibilité ainsi que la méthode inverse associée avait été présentée. Ici, il convient d'appliquer ce modèle à des données expérimentales dans lesquelles aucun terme source lié à une réaction chimique n'est présent. Il s'agit d'une phase d'identification des échanges thermiques entre les fluides et la paroi et les phases entre elles. Pour cela, figure 5, il est intéressant d'observer le champ de température mesuré lorsque les phases entrent à température ambiante dans une plaque chauffée à 30°C.

Ici, il apparaît clairement que les phénomènes thermiques peuvent être abordés selon différents ordres. En effet, l'observation du profil de température brute figure 5.a nous montre clairement que se superposent une composante continue (d'ordre 1) et une fluctuation (d'ordre 2). Ainsi, il devient possible de travailler séparément sur la composante continue figure 5.b et sur la fluctuation 5.c. On notera que la fluctuation représente seulement 2% de la valeur moyenne. Bien entendu, la composante continue qui résulte de la valeur moyenne sur N périodes de chaque pixel du canal va être une fonction de la fraction volumique de chacune des phases. Cela revient, dans le repère local de l'ensemble eau-huile à réaliser une moyenne spatiale globale des deux phases. Dans ce cas et à partir de l'équation (2), on obtient :

$$\overline{\rho C_p V_T v_T} \frac{d\bar{T}(x)}{dx} = \phi(x) - h_p P (\bar{T}(x) - T_P) \quad (4)$$

avec  $\overline{\rho C_p V_T} = \rho_G C_{pG} V_G + \rho_H C_{pH} V_H$ ,  $P = \pi d L_T$  et  $v_T = Q_T / S$

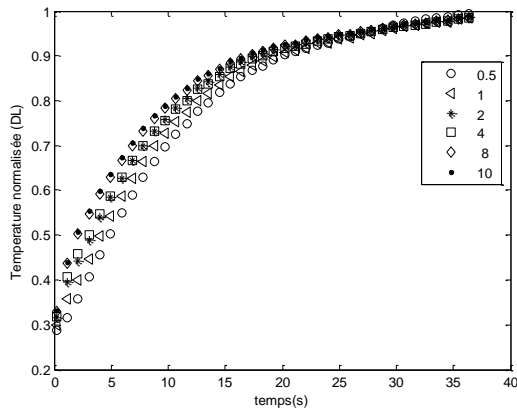


Figure 6.a : Composantes continues obtenues pour un débit total imposé et différents rapport de débits eau-huile

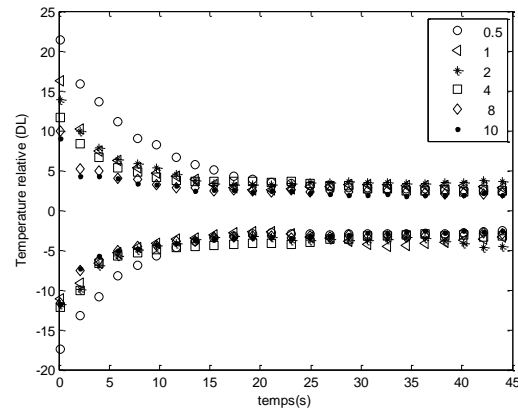


Figure 6.b : Fluctuations obtenues pour un débit total imposé et différents rapport de débits eau-huile

Dès lors, à partir des équations (2) et (4), il devient possible voir figure 6 d'extraire les profils de températures issues de la composante continue (figure 6.a) représentant le comportement global d'un milieu homogène équivalent en fonction des différents rapports de débits eau-huile. Ainsi que les composantes fluctuantes (figure 6.b) relatives à l'évolution de la température moyenne de l'eau et de l'huile en fonction du temps. Dans ce papier, seule l'étude de la composante continue sera développée dans le but de démontrer que l'on retrouve bien une évolution du coefficient d'échange global fonction de la fraction volumique d'eau et d'huile dans le canal ainsi que sa dépendance avec la vitesse ou le débit total. Cela va permettre une meilleure connaissance de la thermique du système ainsi que l'estimation de

l'énergie totale dissipé lorsque une réaction chimique aura lieu, autrement dit l'estimation d'une enthalpie de réaction.

#### 4. Etalonnage thermique et loi de mélange

Dans cette étape d'étalonnage thermique les conditions opératoires suivantes ont été réalisées. Le canal utilisé possède une longueur totale de 10 cm avec un diamètre externe de 3.2 mm et 1.6 mm en interne. De l'huile silicone (donner réf) et de l'eau sont utilisées. Les fluides sont injectés à température ambiante dans une plaque chauffée à 30°C. Trois débits totaux allant de 10 à 30 ml/h sont réalisés ainsi que différents rapports de débits huile-eau allant de 0.25 à 14. De même, pour chacun des débits totaux de l'huile et de l'eau seules sont également mesurés. Les profils de températures relatifs à la composante continue pour différents rapports de débits huile-eau sont représentés à la figure 7.a ainsi que les coefficients d'échanges estimés à partir de la relation (4).

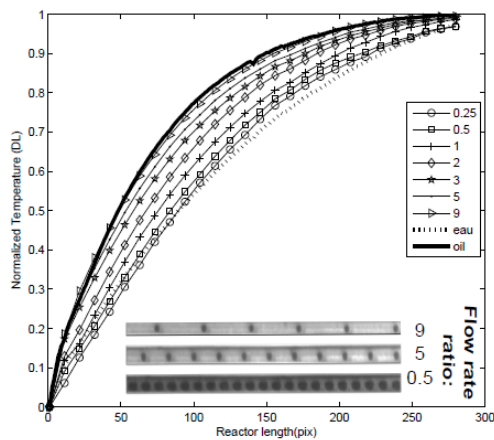


Figure 7.a : Composantes continues obtenues pour un débit total imposé et différents rapport de débits eau-huile ainsi que eau et huile seules

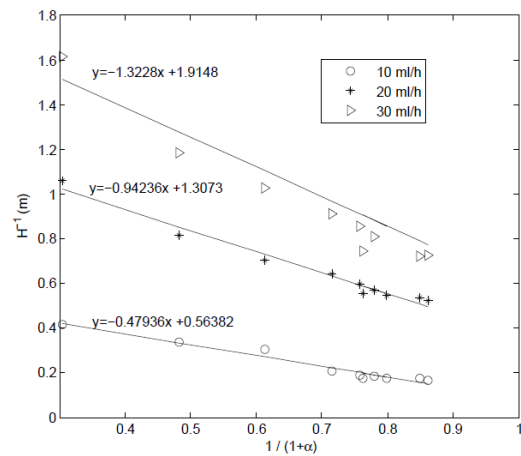


Figure 7.b : Coefficients H estimés par méthode inverse [7] pour 3 débits totaux et à différents rapports de débits huile-eau

Ces résultats montrent tout d'abord (figure 7.a) que le profil de température global est une fonction de la fraction volumique d'eau et d'huile du système. En effet, plus on a d'eau dans le système plus le comportement moyen se rapproche de celui de l'eau seule (R=0.25). A l'inverse, lorsqu'on augmente la quantité d'huile (R=14) le comportement global du milieu homogène équivalent se rapproche de celui de l'huile seule. De la même façon, les coefficients d'échanges estimés suivent une évolution en parfaite adéquation avec l'expression (5), ce qui permet d'une part de calibrer le système (càd obtenir H) par la seule connaissance du débit total, et du rapport de débit huile-eau (ie des longueurs  $L_G$  et  $L_H$ ) et d'autre part de mesurer des propriétés thermique de l'une des phases connaissant l'autre.

$$H = K_0 \frac{(1+\alpha)}{(1+\alpha K)}, \text{ avec } K_0 = \frac{\pi d h_p}{\rho_G C_{pG} Q_T}, \alpha = \frac{L_H}{L_G} \text{ et } K = \frac{\rho_H C_{pH}}{\rho_G C_{pG}} \quad (5)$$

En effet, sachant que le rapport  $\alpha$  est connue, on peut tracer l'évolution du H estimé comme suit :  $\frac{1}{H} = \frac{K}{K_0} + \frac{(1-K)}{K_0(1+\alpha)}$ , ce qui permet d'obtenir par régression linéaire le coefficient d'échange  $h_p$  à la paroi (ordonnée à l'origine) et le rapport K (pente) en supposant connu le débit total, le diamètre interne du tube et le  $\rho C_p$  de l'une des phases. Dans notre cas, on obtient une valeur de  $K=3.4$  sachant que le rapport avec données issues de la littérature

entre l'eau et l'huile est de 3.3. Dès lors, connaissant les coefficients d'échanges globaux du milieu homogène équivalent il devient possible de réaliser des réactions chimiques après calibration par effet Joule entre la température et le flux voir procédure [1].

## 5. Validation sur réaction chimique

Afin de valider notre méthode, une réaction chimique dont l'enthalpie est bien connue est effectuée. Pour cela, une réaction entre un acide HCl et une base NaOH est choisie pour un seul débit total de  $x$  ml/h. Les concentrations initiales des deux produits sont choisis égales à  $C=0.5$  mol/l. Ensuite, différents rapports de débits huile-goutte sont réalisés. Il est important de rappeler que la goutte est maintenant vue comme un réacteur chimique où l'acide et la base sont injectés. On notera également que, compte tenu des concentrations, les propriétés thermiques des gouttes peuvent être assimilées à celles de l'eau seule (réactifs suffisamment dilués). Enfin, les réactifs sont injectés à la même température que la plaque (ici température ambiante).

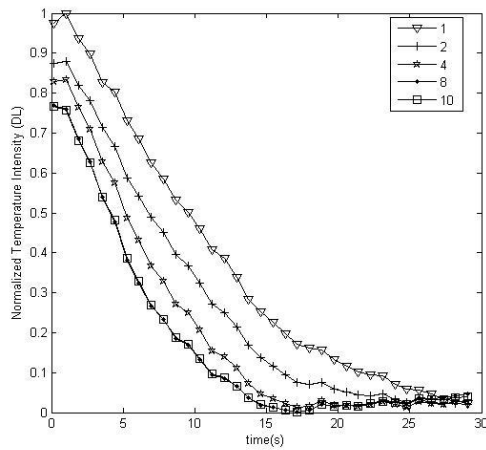


Figure 8.a : Composantes continues mesurées pour une réaction acide base pour un débit total imposé et différents rapport de débits huile-eau

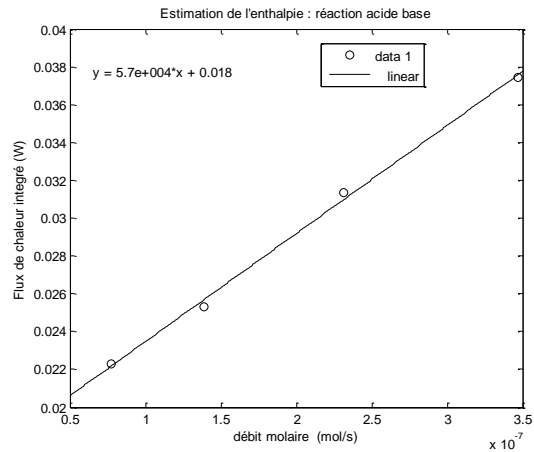


Figure 8.b : Flux estimé pour un débit total imposé et différents rapport de débits huile-eau en fonction du débit molaire de réactifs

Tout d'abord figure 8.a les composantes continues obtenues pour différents rapport huile-eau sont représentés. Il apparaît clairement que plus le rapport augmente moins la température initiale (cela correspond au maximum de la réaction) est élevée. Cela s'explique par le fait que le débit molaire diminue lorsqu'on augmente le rapport. De même, pour des rapports grands, les profils mesurés se superposent parfaitement cela s'explique par le fait que le débit molaire est alors quasi constant. De plus, on notera que la température atteint la valeur de consigne avant la fin du canal ce qui témoigne du fait que la réaction est totale dans le réacteur. Ainsi, à partir de ces mesures et en utilisant l'équation [4] ainsi que les valeurs des coefficients d'échanges estimés par la thermique seule, l'intégrale du terme source peut être calculée selon :

$$Q = \int_{x=0}^{L_C} \phi(x) dx = \overline{\rho C_p V_T v_T} (\bar{T}(L_C) - \bar{T}(0)) + h_p P \left( \int_{x=0}^{L_C} \bar{T}(x) dx - T_p L_C \right) \quad (6)$$

Ici la valeur de  $Q$  estimée est en DL (unité de mesure de la caméra IR), on la convertit en W grâce à une calibration par effet Joule [1] avec pour valeur de ce coefficient 1.2 mW/DL. Ainsi, il devient possible figure 8.b de reporter les flux intégrés estimés en fonction du débit molaire de réactifs injecté à chaque rapport de débit huile-goutte. Par le biais d'une régression

linéaire on obtient l'enthalpie de la réaction. La valeur obtenue de 57 kJ/mol est en accord avec celle donnée par la littérature [8] de 56.4 kJ/mol.

## 6. Conclusion

En conclusion, il a été montré dans ce travail qu'il est désormais possible de mesurer des enthalpies de réactions chimiques par thermographie IR dans des systèmes millifluidiques sous écoulement diphasique. D'un point de vue thermique, il est intéressant de montrer qu'au premier ordre on peut décrire la thermique d'un tel système par un modèle de type corps thermiquement mince appliqué à un milieu homogène équivalent dont les propriétés thermiques sont fonction d'une loi de mélange induite par la fraction volumique d'eau et d'huile injecté dans le canal. De plus, grâce à cette approximation il devient également possible de mesurer des capacités thermiques de fluides sous écoulement connaissant celle de la phase porteuse qui est l'huile.

Les perspectives de ce travail sont l'étude thermique du second ordre à savoir la composante fluctuante pour en déduire de nouvelles lois de comportement à l'échelle de la goutte ainsi que des cinétiques de réaction chimique.

## Références

- [1] Hany C., Pradere C., Toutain J. and Batsale J.C., "A millifluidic calorimeter with infrared thermography for the measurement of chemical reaction enthalpy and kinetics", *QIRT Journal*, Vol. 5, N° 2, pp. 211-229, 2008.
- [2] C. Ravey, C. Pradere, N. Regnier, J. C. Batsale, (2012), "New temperature field processing from IR camera for velocity, thermal diffusivity and calorimetric non-intrusive measurements in microfluidics systems", *Quantitative InfraRed Thermography*, ISSN: 1768-6733, vol 9, n°1 , pp. 79-98.
- [3] Song H., Chen D.L., Ismagilov F., "Reaction in droplets in Microfluidic Channels", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, Vol.45, pp. 7336 – 7356, 2006
- [4] Engl W., Tachibana M., Panizza P., Backov R." Millifluidic as a versatile reactor to tune size and aspect ratio of large polymerized objects", *Int. J. Multiphas Flow*, Vol.33, pp 897–903, 2007.
- [5] Baroud C. N., Gallaire F., Dangla R., "Dynamics of microfluidic droplets", *Lab Chip on chip*, Vol.10 pp. 2032–2045, 2010.
- [6] Sarrazin F., Loubière K., Prat L., Gourdon C., Bonometti T. and Magnaudet J., "Experimental and numerical study of droplets hydrodynamics in microchannels", *AICHE Journal*, Vol. 52, N° 12, pp. 4061-4070, 2006.
- [7] M. Romano, C. Hany, J. Toutain, C. Pradere, J. C. Batsale, (2012), "Estimation des coefficients de transfert thermique en milieu diphasique millifluidique par thermographie infrarouge ", SFT 2012, Bordeaux-France.
- [8] Lide D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 72ND Edition, pp. 5-1, 1991-1992.