



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

H.AMMAR¹, B. GARNIER¹, A.OULD EL MOCTAR¹, F.MONTI², H.WILLAIME²,
K.LOUBIERE³, L. PRAT³, C. GOURDON³, H. PEERHOSSAINI¹

¹Laboratoire de Thermocinétique, UMR CNRS 6607, Université de Nantes, 44306 Nantes

²Laboratoire Microfluidique, MEMS et Nanostructures, CNRS-ESPCI, 75005 Paris

³Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INPT, 31030 Toulouse

PR « MIEMUF » 2009/2012 soutenu par le Prog. Interdisc. Energie du CNRS



Contexte et objectif

➤ Contexte

- **Intérêt des microréacteurs:**

meilleure maîtrise des processus réactionnels de l'industrie chimique via le contrôle de la température et des flux de chaleur

→ meilleure qualité des produits finis et sécurité accrue, gain énergétique...

- **Etudes des aspects hydrodynamique, thermique et chimique avec:**

- des écoulements monophasiques ou diphasiques (réaction en goutte) de réactifs dans
- des microcanaux tels que :
 - hauteur=10 à 200 μ m, largeur =200 μ m et longueur=40mm

Contexte et objectifs

➤ Moyens d'analyse

- Vitesse : μ PIV (LGC, LTN), polarographie (LEMETA)
- Thermique: température + flux de chaleur en paroi des microcanaux

<i>Instrumentation</i>	<i>Commentaires</i>
Microthermocouples filaires insérées dans la paroi [Mokrani 2009, Bavière 2006]	intrusif, incertitude sur la position
Imagerie infrarouge [Pradere 2006]	résolution spatiale : $\sim 30 \mu\text{m}$
Diodes Zener [Marty 2009]	forte sensibilité ($200\text{mV}/^\circ\text{C}$) mais signal bruité
Calorimètre [Hany 2010]	calorim. à base d'éléments Peltier de dim. cm
Couches minces thermorésistives ou thermocouples [Velve Casquillas 2008, Klong 1989]	température à l'entrée et à la sortie du canal

Fig 1: Métrologie thermique pour l'étude des transferts au sein des microcanaux (littérature)

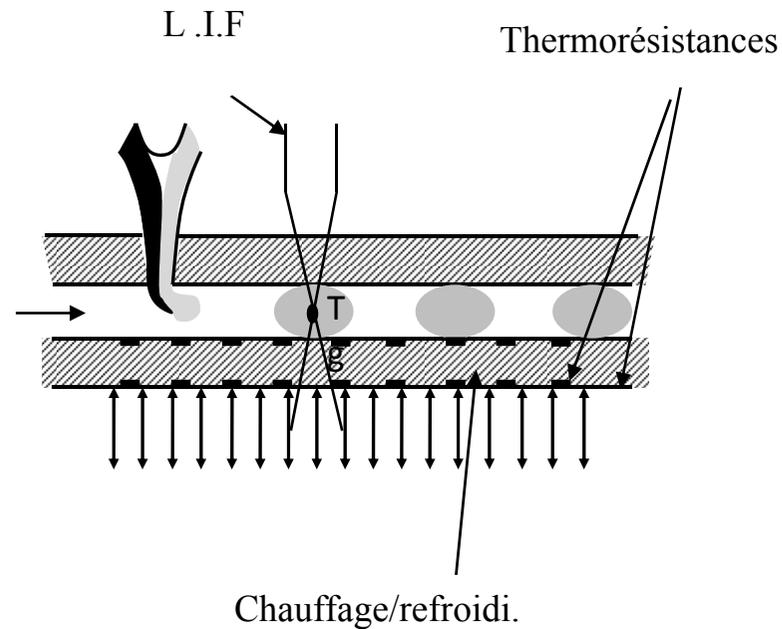
→ besoin d'une nouvelle métrologie thermique adaptée à l'échelle des dispositifs étudiés : température et flux de chaleur en paroi

Contexte et objectifs

➤ 1^{er} Objectif



Développement de fluxmètre 2D à gradient avec des thermorésistances en couche mince + imagerie IR



Rq: Pour la mesure de la température du fluide : pLIF en cours de mise au point au LTN

Fluxmètre 2D à base de thermorésistances en couche mince

▪ **Principe du fluxmètre 2D à couche mince**

(or, ép. 85nm)

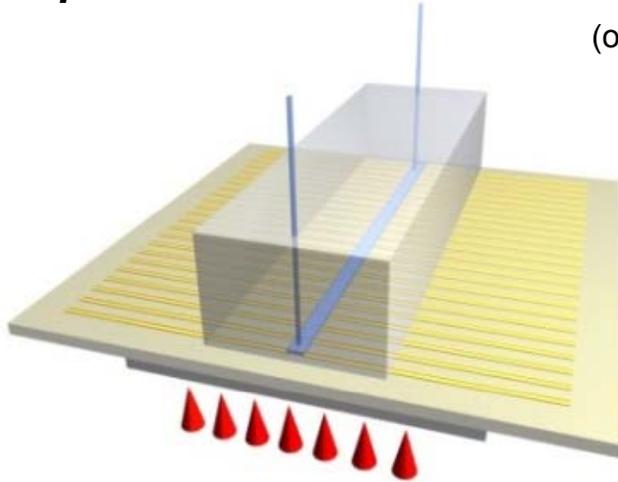


Fig. 1 : Principe du dispositif de mesure

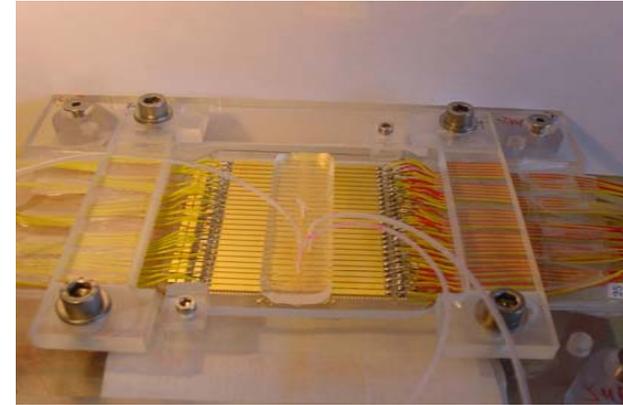
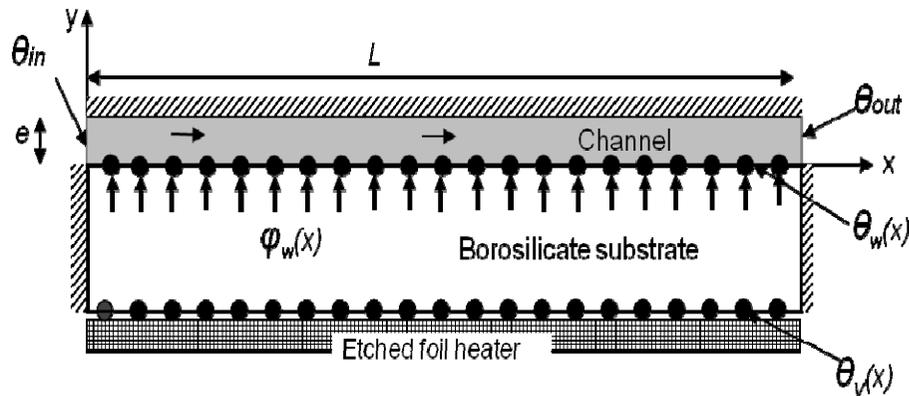


Fig. 2 : Montage+ détail d'un élément thermorésistif



Mesures: $\theta_w(x)$
 $\theta_v(x)$

Modèle thermique 2D : $\varphi_w(x)$

→

Fig. 3 : Principe de mesure du flux de chaleur en paroi

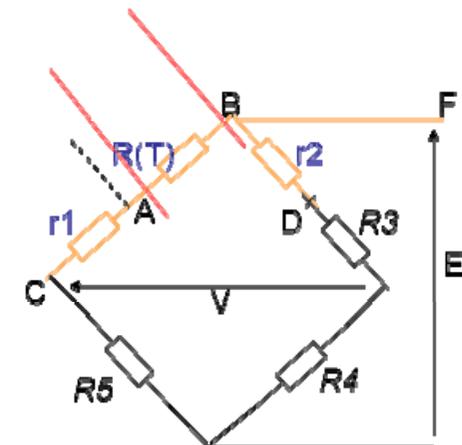
➤ Thermorésistances réalisées à partir d'un dépôt d'or d'épaisseur 85 nm

☐ Avantages

- Capteur peu intrusif
- Sensibilité réglable
- Capteur de température + flux de chaleur en paroi des microcanaux
- éventuellement peut être utilisé en tant qu'élément chauffant (actionneur)

☐ Fabrication des dépôts :

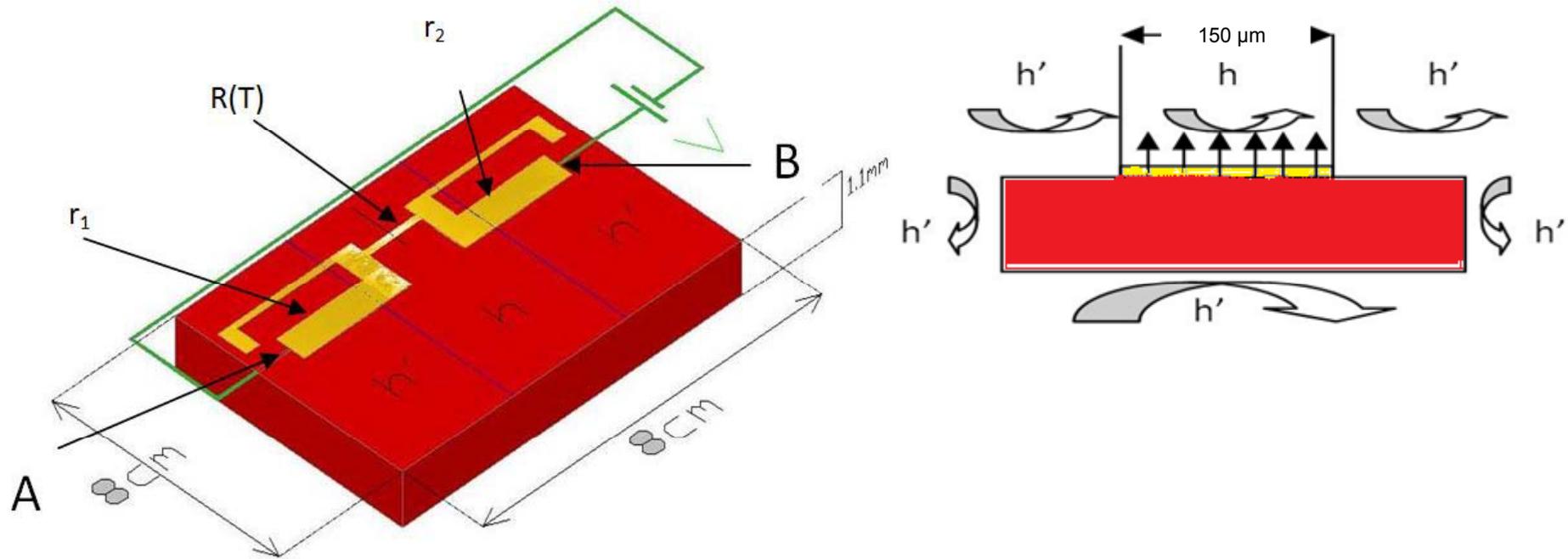
dépôt de Cr (5nm) et d'or 80nm + gravure par photolithographie
(réalisation ESPCI H Willaime)



- ☐ Les 50 thermorésistances sont reliées à 50 ponts de Wheatstone (méthode 3 fils)

- ☐ Etalonnage → sensibilité autour de $28 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ pour $i=4,5\text{mA}$

Biais de mesure : auto-échauffement des thermo-résistances (effet Joule)



Modélisation numérique couplage électrothermique :

Comsol v3.4/ éléments finis triangulaires
/ nombre de triangles entre 46134 et
55000

Objectif:

Calcul de l'auto-échauffement dû à l'effet Joule de l'élément thermorésistif centré en variant le courant et le coefficient d'échange h

Calcul de l'échauffement et de l'effet Joule en fct du courant d'alimentation et du coefficient d'échange dans le microcanal

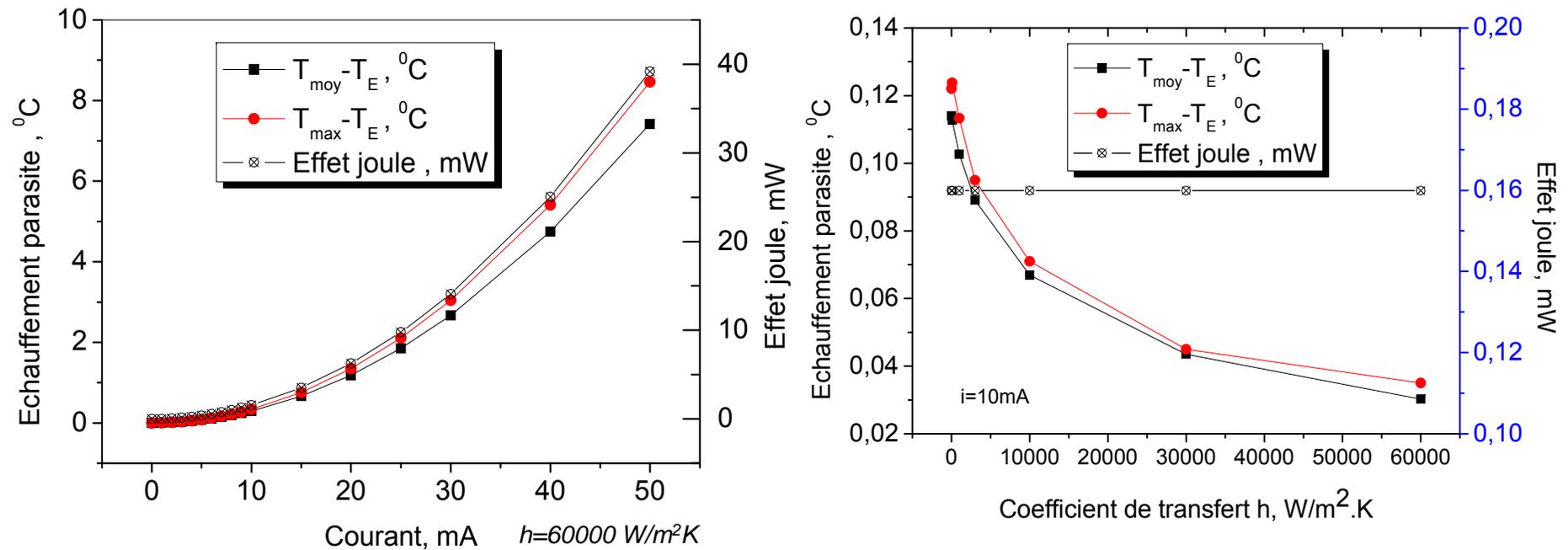


Fig. 4 : Puissance dissipée par effet Joule et auto-échauffement dans un capteur

Pour $h=60 \text{ kW/m}^2\text{K}$:
 $i=3\text{mA}$, \rightarrow echauff : $0,03^\circ\text{C}$
 $i=50\text{mA}$, \rightarrow echauff : 8.46°C

Pour $i=4,5 \text{ mA}$, $h=60 \text{ kW/m}^2\text{K}$
 $\rightarrow \Delta T \approx 0,06^\circ\text{C} + \Delta \phi \approx 0,04 \text{ mW}$

\rightarrow échauff négligeable

➤ Analyse des effets thermiques de la neutralisation acide/base: NaOH/HCl

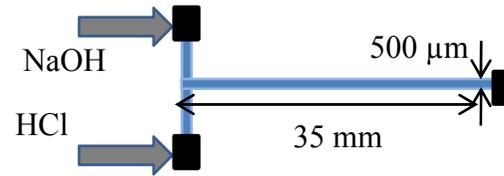


Fig. 1 : Microcanal en T avec $h=50\mu\text{m}$

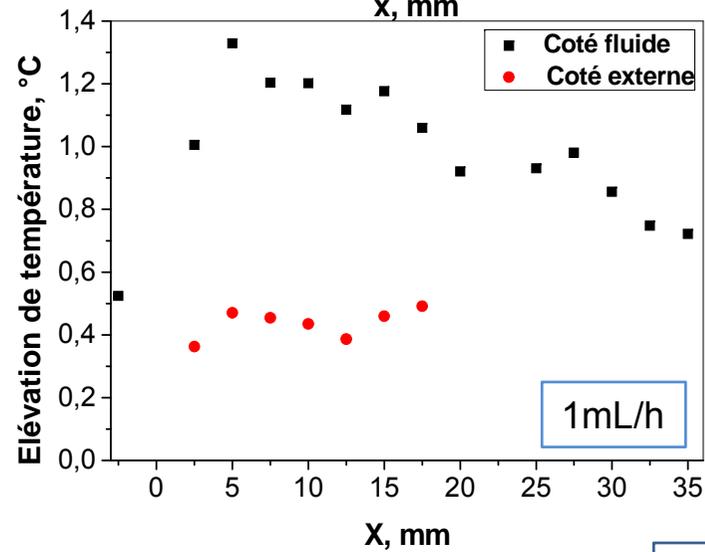
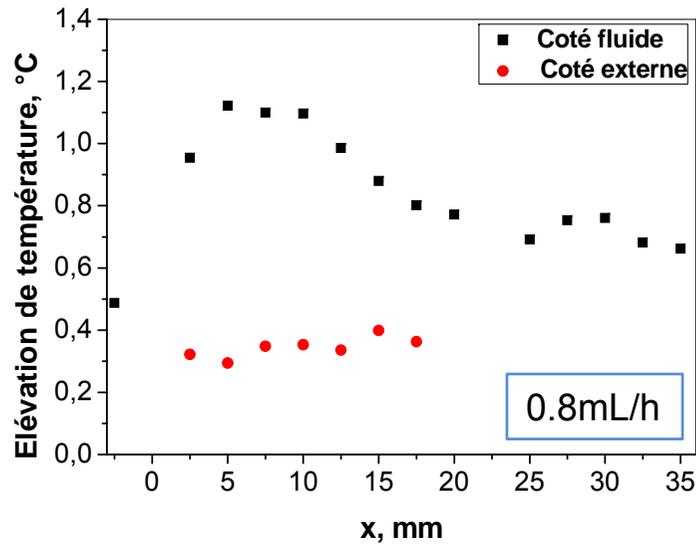
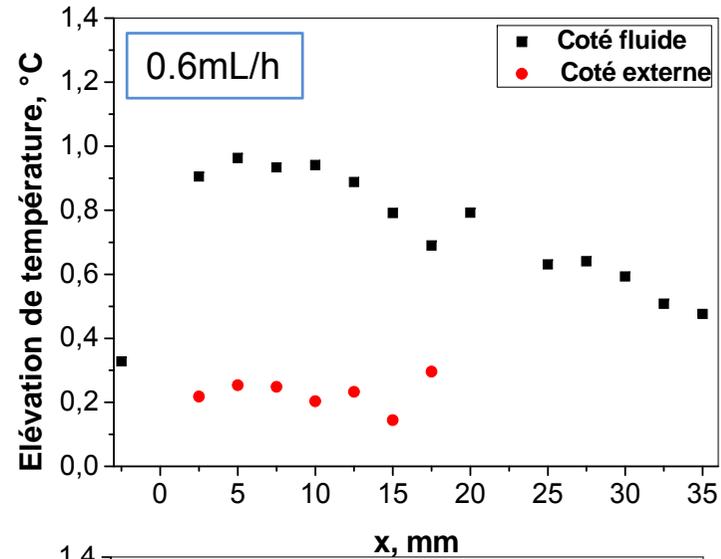
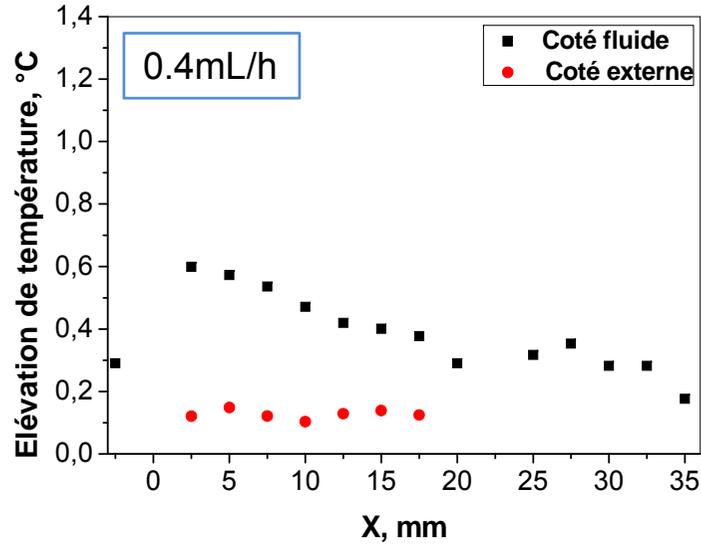


Fig. 6 : Distribution de température sur les 2 faces du fluxmètre pendant l'écoulement des réactifs NaOH/HCl ($C=0.8 \text{ mol/l}$, $Q_{\text{HCl}} = Q_{\text{NaOH}} =$ (a) 0.4 mL/h ; (b) 0.6 mL/h ; (c) 0.8 mL/h ; (d) 1 mL/h)

$$T_{\text{initiale}} = 14.1^\circ\text{C}$$

Quantité de chaleur dégagée et mesure d'enthalpie de réaction

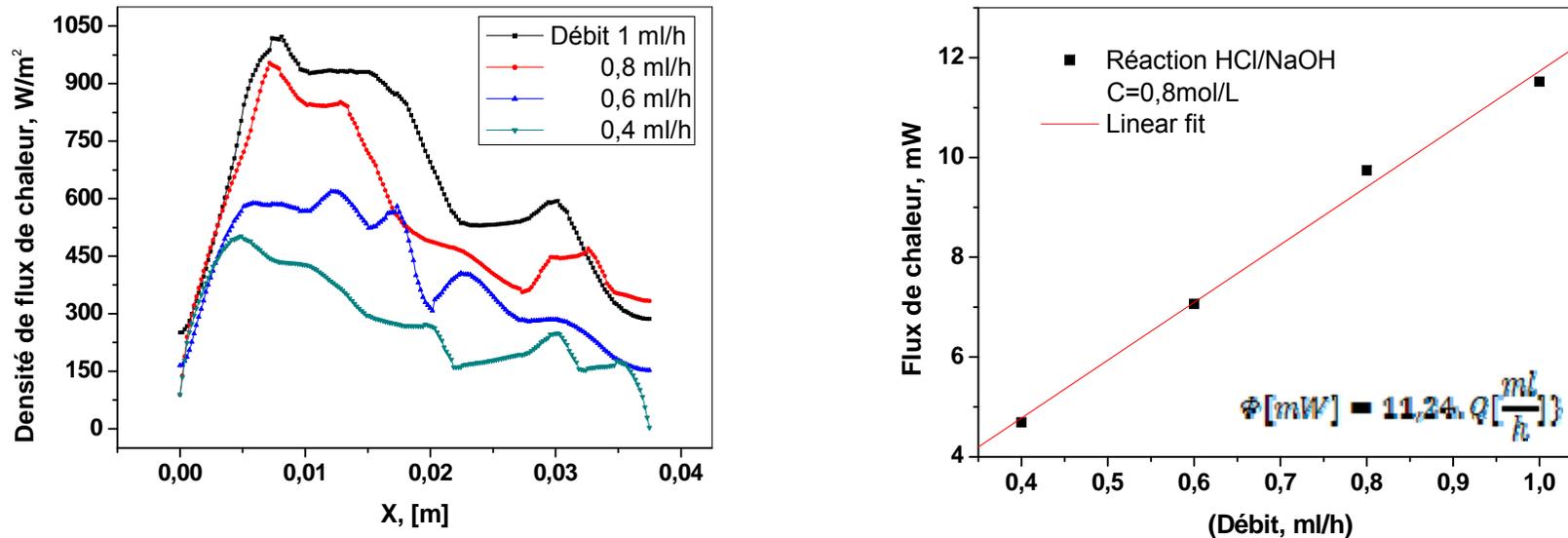


Fig. 7 : (a) Distribution de flux de chaleur à travers les parois, (b) Flux de chaleur moyen dégagé en fonction du débit de réactif. (réaction HCl/NaOH ; C=0,8mol/l)

$$\text{Chaleur de réaction} = \dot{m} \cdot C_p \cdot \frac{dT_x}{dx} dx + \text{Flux à travers les parois}$$

$$-Q \cdot \frac{dC}{dx} \cdot \Delta H_{\text{réaction}} \cdot dx = \dot{m} \cdot C_p \cdot \frac{dT_x}{dx} dx + \frac{\lambda}{e} \cdot (T_{p1} - T_{p2}) \cdot l \cdot dx$$

$$\int_0^L Q \cdot \frac{dC}{dx} \cdot \Delta H_{\text{réaction}} \cdot dx = \int_0^L \frac{\lambda}{e} \cdot (T_{p1} - T_{p2}) \cdot l \cdot dx = Q \cdot C_0 \cdot \Delta H = \Phi$$

Débit (ml/h)	0,4	0,6	0,8	1
ΔH (kJ/mol)	55,18	52,88	54,66	51,8

Valeurs de ΔH pour plusieurs débits

$$\Delta H_{\text{moy}} = 53.63 \text{ kJ/mol}$$

→ Ecart 7% par rapport à la valeur théorique 56.5 kJ/mol (NaOH/HCl)

•Température et flux de chaleur par Imagerie Infrarouge

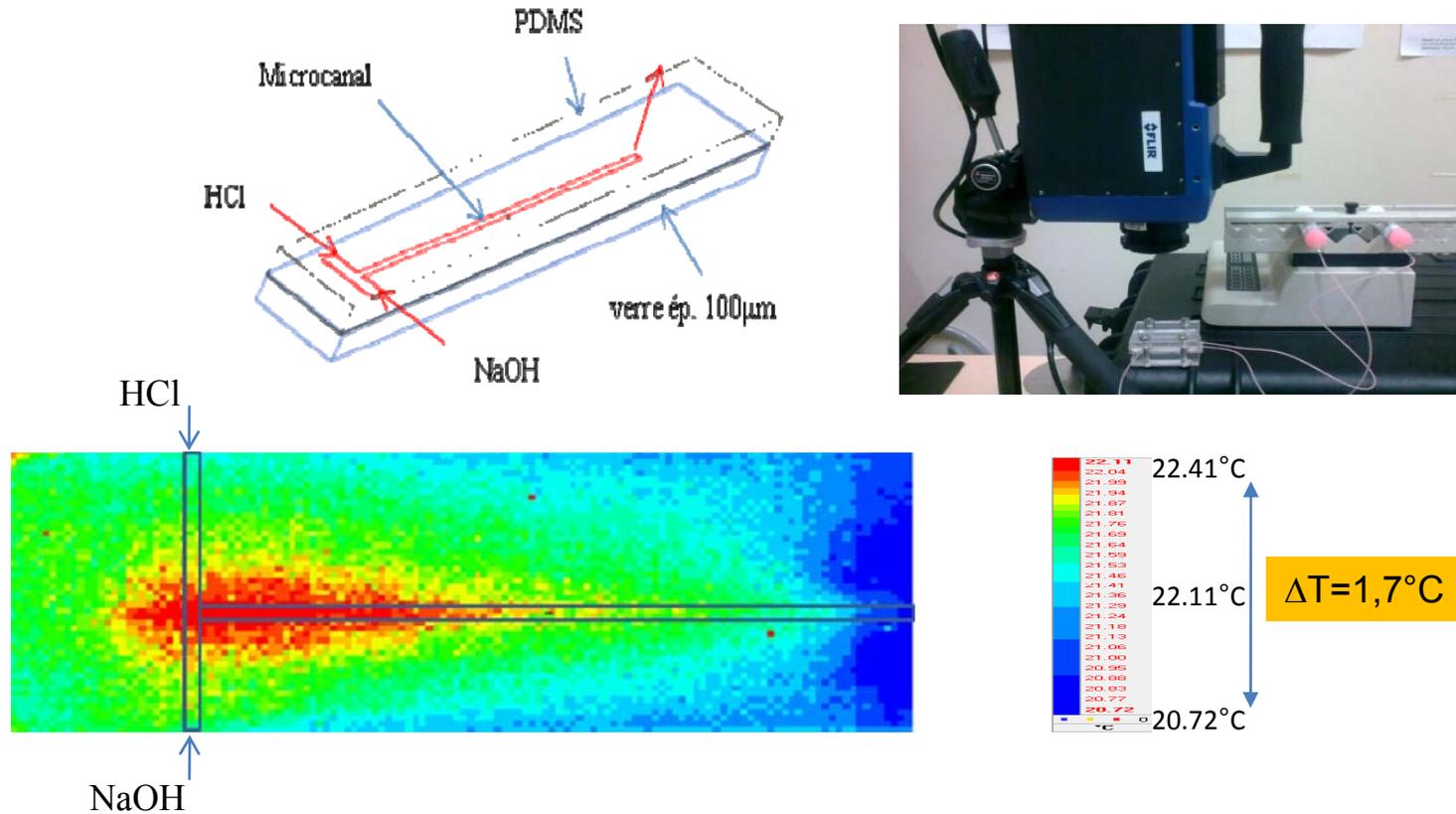
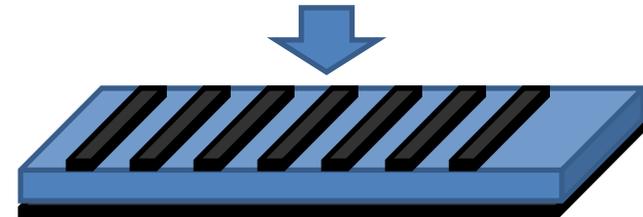


Fig.8 : Cartographie de température sur une paroi en verre d'épaisseur 100µm recouvrant un microcanal en T (l=500µm, h=50µm, L=45mm) siège d'un écoulement de réactifs HCL/NaOH -0,8mole/l-0,6ml/h-(camera Titanium objectif 50mm 160x128 px)

En perspective: mesure de flux de chaleur à partir de champ de température sur les 2 faces d'une plaque transparente dans la gamme 3 à 5µm



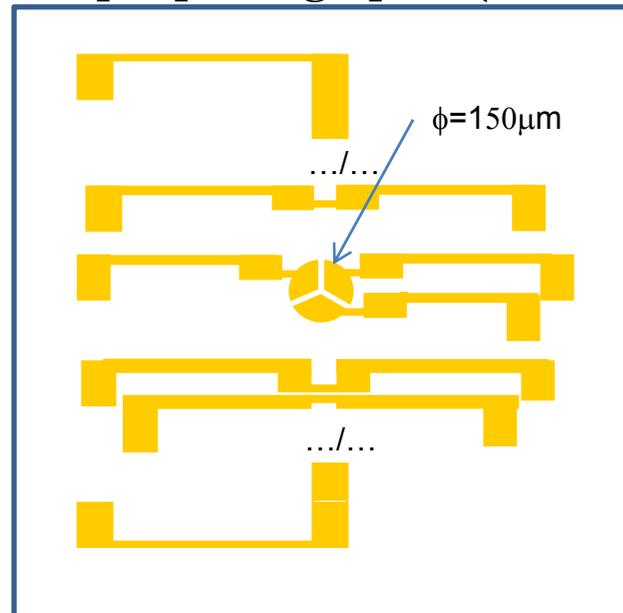
Perspectives

- Mesure des effets thermiques avec d'autres réactions modèles : *Oxydation de thiosulfate de sodium par H_2O_2 et Nitration du toluène* -LGC- (+ écoulement diphasique i.e. réactions en goutte)

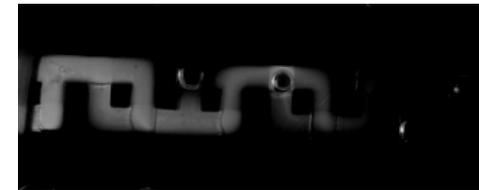
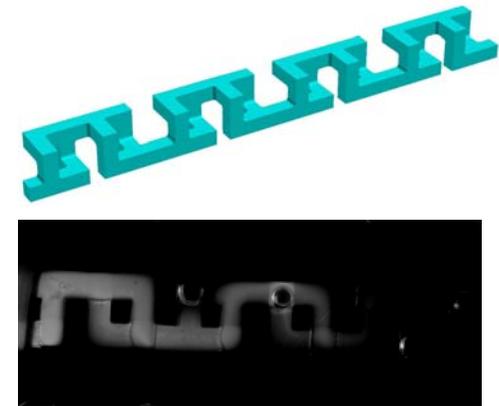
- Mesure de vitesse et de température par μ PIV et pLIF (LGC+LTN)



- Gradient de vitesse par polarographie (LEMETA)



- Microcanaux à structure 3D ESPCI



microcanal de type Chen & Meiners 2004 ($h=200\mu\text{m}$; largeur= $300\mu\text{m}$, réalisation ESPCI 2010)



Site web du projet :

<http://www.polytech.univ-nantes.fr/miemuf/>

Annexe

- Canaux droits : autres réactions modèles à étudier , autre temp., autre Rf microcanaux , réactions en goutte....

Réactions modèles PR Miemuf 2009-2012 PIE CNRS

	MONOPHASIQUE	DIPHASIQUE (L/L)	
<i>Réaction :</i>	Acide-base (HCl-NaOH)	Oxydation du thiosulfate de sodium par H₂O₂	Nitration du toluène
<i>Caractéristiques :</i>	Cinétique instantanée ($k_0 \sim 10^8 \text{ m}^3/\text{mol/s}$, $t_{\text{neut}} = 10^{-8} \text{ s}$) Exothermie IC = BBT	Cinétique rapide Très forte exothermie Paramètres thermo-cinétiques connus (ordre 2, $k_0 = 6.85 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{mol/s}$, $E_a = 7.62 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$)	Cinétique et schéma réactionnel (isomères mononitrés) connus, Forte exothermie, Transfert entre phases continue et dispersée
<i>Intérêts :</i> <i>Tester la capacité des « capteurs thermiques » à :</i>	Restituer l'enthalpie réactionnelle (intégration des profils thermiques)	Effectuer le suivi cinétique de la réaction (pour des conditions de mélange connues)	Suivre une réaction chimique en écoulement diphasique L/L (modulation des conditions opératoires selon régime désiré)

- caractérisation des transferts de chaleur fluide /paroi + au sein du fluide
- effet thermique des réactions chimiques (paramètres cinétiques, enthalpie ...
- effet de la géométrie et du rapport de forme des microcanaux
- écoulement monophasique , diphasique (réactions en goutte)