



**HAL**  
open science

# Thermochimie des états condensés. Développement de méthodes prédictives et mesures calorimétriques.

Didier Dalmazzone

► **To cite this version:**

Didier Dalmazzone. Thermochimie des états condensés. Développement de méthodes prédictives et mesures calorimétriques.. Génie des procédés. UTC Compiègne, 2006. tel-01556688

**HAL Id: tel-01556688**

**<https://ensta-paris.hal.science/tel-01556688v1>**

Submitted on 10 Jul 2017

**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.

**Mémoire présenté pour l'obtention de  
l'Habilitation à Diriger des Recherches**

# **Thermochimie des états condensés**

Développement de méthodes prédictives et mesures calorimétriques

**Didier Dalmazzone**

**Soutenu le 13 juillet 2006 à l'Université de Technologie de Compiègne**

**Jury :**

<b>Pr Danièle Clause</b> .....	<b>Présidente</b>
<b>Pr Léa Metlas-Komunjer</b> .....	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr Jocelyn Bonjour</b> .....	<b>Rapporteur</b>
<b>M. David Bessières</b> .....	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme Annie Audibert-Hayet</b> .....	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Walter Fürst</b> .....	<b>Examineur</b>

**Unité d'Enseignement et de Recherche Chimie et Procédés  
ENSTA, 32, boulevard Victor, 75739 PARIS cedex 15**

# SOMMAIRE

<b>Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>1. Evaluation des risques d'explosion thermique.....</b>	<b>4</b>
1.1. Contexte	
1.2. Application à l'estimation prédictive des limites d'inflammabilité	
1.3. Conclusion et développements ultérieurs	
<b>2. Méthodes prédictives pour la thermochimie.....</b>	<b>9</b>
2.1. Contexte	
2.2. Réflexions sur les méthodes prédictives	
2.3. Calcul des enthalpies de réaction en conditions industrielles	
2.4. Prédiction des températures critiques et des enthalpies de vaporisation	
2.5. Prédiction des enthalpies de formation à l'état solide	
2.6. Conclusion	
<b>3. Etude des conditions de formation des hydrates de gaz en émulsion.....</b>	<b>19</b>
3.1. Contexte	
3.2. Application de l'analyse calorimétrique différentielle à la mesure des équilibres entre phases	
3.3. Mesure des conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates de gaz en milieu dispersé	
3.4. Modélisation des équilibres des hydrates de gaz	
3.5. Stabilité des fluides de forage	
<b>4. Cinétique de formation des hydrates de gaz dans les fluides de forage.....</b>	<b>37</b>
4.1. Contexte	
4.2. Mesures	
4.3. Perspectives de modélisation	
<b>5. Caractérisation des hydrates à base de CO<sub>2</sub> pour le transport de froid.....</b>	<b>42</b>
5.1. Contexte	
5.2 Hydrate de CO <sub>2</sub>	
5.3. Hydrate de tétrahydrofurane	
5.4. Hydrates mixtes	
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>46</b>
<b>Références.....</b>	<b>48</b>
<b>Annexe A : sélection d'articles parus dans des revues à comité de lecture</b>	
<b>Annexe B : liste des publications</b>	
<b>Annexe C : parcours professionnel</b>	
C. 1. Curriculum vitae	
C. 2. Détail du cursus personnel	
C. 3. Activités de recherche	
C. 4. Encadrement de Doctorats et DEA	
C. 5. Activités d'enseignement	

## Introduction

Après une période de quelques années comme ingénieur de recherche dans le groupe d'Energétique Combustion et Thermochimie (ECT) de l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées (ENSTA), j'ai eu la possibilité de préparer une thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC), puis de devenir enseignant-chercheur. Je suis depuis responsable d'une équipe de recherche en thermochimie au sein de l'Unité d'Enseignement et de Recherche de Chimie et Procédés (UCP), toujours à l'ENSTA.

Fondées à l'origine sur un savoir-faire expérimental dans des applications diverses de la calorimétrie, mes activités se sont progressivement enrichies d'un volet de modélisation, à l'occasion de collaborations avec d'autres membres de l'UER possédant une expertise reconnue dans ce domaine. Elles se caractérisent par une forte implication contractuelle et une palette d'applications très variées. J'ai ainsi travaillé dès l'origine sur la thermochimie des matériaux énergétiques entrant dans la composition des propergols et explosifs civils et militaires, mais aussi sur les méthodes de détermination expérimentale et de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques pour la sécurité des procédés. Plus récemment, j'ai participé à un important programme d'étude des hydrates de gaz dans le cadre d'une convention incluant plusieurs équipes universitaires et l'Institut Français du Pétrole. Le savoir-faire développé au cours de ces travaux dans le domaine des mesures par analyse calorimétrique différentielle sous pression contrôlée a trouvé, depuis peu, une nouvelle application dans le cadre d'une collaboration avec le CEMAGREF destinée à étudier de nouveaux fluides frigo-porteurs pour les installations frigorifiques industrielles. Au cours de mes travaux, j'ai été régulièrement associé à l'encadrement d'étudiants de troisième cycle dans le cadre de collaborations avec d'autres équipes du laboratoire, ou avec des organismes extérieurs. J'ai en particulier encadré directement trois thèses, et autant de stagiaires du DEA de Génie des Procédés d'Ile-de-France auquel l'ENSTA était cohabilitée jusqu'en 2003.

Ce mémoire présente une synthèse de mes activités de recherche les plus marquantes depuis ma thèse, à savoir celles qui ont été l'occasion d'accueillir des doctorants et ont donné lieu à publications. Le premier chapitre est consacré à un bref rappel de mes travaux sur l'évaluation prédictive des risques d'explosion thermique, et leur application à la prédiction des limites d'inflammabilité.

Le deuxième chapitre détaille mes travaux sur les méthodes prédictives pour le calcul des données enthalpiques. On y trouve une réflexion sur les méthodes de contributions de groupes, suivie de la présentation des méthodes mises au point au laboratoire.

Le troisième chapitre présente les recherches menées au laboratoire sur les hydrates de gaz dans les émulsions eau-dans-huile. L'application de la DSC sous pression contrôlée à la mesure des conditions de stabilité des hydrates est d'abord décrite. Le modèle utilisé pour calculer les propriétés d'équilibre, et établir les diagrammes de phases des systèmes (eau – méthane – sel), est ensuite présenté. Le chapitre se termine par l'étude de la stabilité des fluides de forage pétrolier vis-à-vis de la formation d'hydrates de gaz.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les fluides de forage pétrolier off shore.

Enfin, les recherches en cours sur les hydrates mixtes à base de CO<sub>2</sub> pour la formulation de nouveaux fluides frigo-porteurs sont évoquées dans le cinquième chapitre.

En conclusion, je tente de tracer les perspectives de mon activité pour les années à venir. On trouvera par ailleurs en annexe : une sélection de publications majeures, la liste complète des articles parus dans des revues à comité de lecture et des présentations à congrès, ainsi qu'un descriptif de mon parcours professionnel.

# 1. Evaluation des risques d'explosion thermique

## 1.1. Contexte

Lors de mon embauche à l'ENSTA, le laboratoire ECT menait des activités de recherche en liaison avec l'American Society of Testing and Materials (ASTM), qui développe le programme CHETAH (Chemical Thermodynamics and Energy Hazard Evaluation). Ce programme permet le calcul des propriétés thermochimiques des substances organiques en phase gaz par la méthode des contributions de groupes de Benson (Benson 1976). Il sert également à évaluer le danger encouru en cas d'explosion thermique d'un système chimique de composition connue, sur la base de critères de danger fondés sur ces mêmes grandeurs thermochimiques. Les quatre critères définis par l'ASTM, à partir d'une statistique portant sur un grand nombre de données expérimentales d'explosibilité, classent le danger dans une échelle à trois niveaux : « faible », « moyen » ou « élevé ». Ils permettent de conclure quant à la présence ou l'absence d'un risque sérieux, et le cas échéant, d'orienter vers une étude expérimentale plus poussée. Les critères de danger se définissent ainsi :

### *Premier critère : énergie potentielle de décomposition maximale*

Le premier critère utilise le potentiel d'énergie maximal du système, exprimé par son enthalpie massique de décomposition en phase vapeur :

$$C1 = \frac{\Delta H_d}{M} \quad (1)$$

$M$  représente la masse molaire du mélange et  $\Delta H_d$  l'enthalpie libérée par la transformation d'une mole de mélange en ses produits de décomposition de plus basse enthalpie possible, compte tenu de sa composition élémentaire. Le danger est quantifié comme « faible » si  $C1 > -0,3$  kcal/g, « moyen » si  $-0,3 > C1 > -0,7$  kcal/g, et comme « élevé » si  $C1 < -0,7$  kcal/g.

### *Deuxième critère : enthalpie d'oxydation totale*

Le second critère est basé sur l'idée qu'un système qui renferme dans sa composition les quantités exactes d'oxydant et de réducteur nécessaires à sa décomposition en produits d'oxydation totale présente un danger maximal. On définit  $\Delta H_{\max}$  comme l'enthalpie molaire de décomposition du système considéré en présence d'un excès d'oxydant. Selon la valeur du critère  $C1$ , le critère  $C2$  présentera un niveau de risque d'autant plus élevé que la grandeur  $\Delta H_d - \Delta H_{\max}$  sera proche de 0. Si  $C1$  évalue le danger comme « élevé »,  $C2$  pourra lui-même prendre les valeurs « faible », « moyen » ou « élevé ». Si  $C1$  est « moyen »,  $C2$  pourra être « faible » ou « moyen », enfin si  $C1$  est « faible »,  $C2$  sera également « faible ».

### *Troisième critère : bilan en oxygène*

Le troisième critère s'apparente au deuxième et repose sur le bilan en oxygène du système :

$$OB = \left( n_O - 2n_C - \frac{n_H}{2} \right) \frac{16}{M} \times 100\% \quad (2)$$

Le risque est d'autant plus élevé que le bilan en oxygène est proche de 0. Le danger est « faible » si  $OB < -240 \%$ , « moyen » si  $-240 < OB < -120\%$  ou  $+80 < OB < +100 \%$ , et « élevé » si  $-120 < OB < +80 \%$ .

#### *Quatrième critère*

Le dernier critère défini par le programme CHETAH correspond à l'expression empirique :

$$C4 = 10 \left( \frac{\Delta H_d}{M} \right)^2 \frac{M}{n} \quad (3)$$

$n$  représente le nombre d'atomes grammes contenus dans la formule brute du système. Le danger sera « faible » si  $C4 < 30$ , « moyen » si  $30 < C4 < 110$  et « élevé » si  $C4 > 110$ .

La force de CHETAH réside en ce que le calcul des critères de danger ne nécessite pas de prendre en compte la réalité des réactions redoutées, mais simplement le potentiel maximal d'énergie de décomposition, grandeur qui peut s'obtenir par des méthodes prédictives, à partir des seules formules développées des constituants du système. La méthode de contributions de groupes mise en œuvre par CHETAH se classe parmi les méthodes les plus précises pour la prédiction des données thermochimiques. On trouvera dans le chapitre 2 de ce mémoire une discussion sur les méthodes de contributions de groupes, leur signification physique, leurs avantages et leurs inconvénients. Le coût d'utilisation d'un tel outil est naturellement dérisoire par rapport à des mesures. Ce programme a donc connu une popularité certaine dans le milieu industriel, et est toujours supporté par l'ASTM de nos jours.

L'ambition des travaux menés à l'ENSTA était de donner aux critères CHETAH un caractère réellement prédictif, et non plus simplement indicatif, dans le cas particulier des propriétés d'inflammabilité en phase gaz.

#### *1.2. Application à l'estimation prédictive des limites d'inflammabilité*

L'inflammabilité d'un mélange de combustible et de comburant se définit comme la capacité à entretenir indéfiniment la propagation autonome d'une flamme. On sait depuis les travaux de Le Châtelier sur la prévention des coups de grisou que le domaine des compositions inflammables d'un binaire donné est encadré par une limite inférieure et une limite supérieure d'inflammabilité, et que, à une température donnée, ces limites sont invariables aux imprécisions expérimentales près. Des travaux plus récents ont généralisé la notion de domaine d'inflammabilité aux variables de composition, pression et température. Le domaine d'inflammabilité est alors un volume délimité par des surfaces dans l'espace  $(T, P, x)$ , qui constituent autant de limites d'inflammabilité. Les limites en composition restent les plus utiles en matière de prévention des explosions, car elles permettent de caractériser le risque par une simple mesure de la concentration des vapeurs inflammables dans l'atmosphère.

Il apparaît cependant que les limites d'inflammabilité de nombreux composés ne sont pas connues. Les mesures fiables sont complexes et les sociétés capables de les réaliser peu nombreuses, ce qui se traduit par un coût de détermination élevé. Il semblait donc intéressant de développer une méthode d'estimation permettant de donner une bonne approximation des limites d'inflammabilité du plus grand nombre de composés organiques, à l'état de vapeur en

mélange homogène avec l'air, et dans les conditions de pression et de température ambiantes. Une des caractéristiques recherchées était la prédictivité. La précision était moins critique car il est de mise en matière de prévention des explosions d'appliquer de larges facteurs de sécurité. En revanche, la fiabilité de la méthode exigeait de respecter un principe que je nommerai de « pessimisme raisonnable », consistant à accepter dans un certain nombre de cas que soit caractérisé comme inflammable un mélange qui ne l'était en fait pas, tandis que l'erreur inverse devait rester plus exceptionnelle.

### *Méthodes*

A priori, l'inflammabilité d'un mélange est régie par la cinétique de la réaction de combustion et le transport de chaleur et d'espèces réactives entre la flamme et les gaz frais. Il était illusoire de prétendre développer un modèle physique de propagation de flamme permettant un calcul simple, et surtout prédictif, des limites d'inflammabilité. La démarche que nous avons proposée, et à laquelle l'Institut National de Recherche et de Sécurité a bien voulu s'associer, s'inspirait fortement de celle de l'ASTM. Elle consistait à établir des critères calqués sur ceux du programme CHETAH, capables de caractériser l'inflammabilité d'un mélange gazeux. Notre étude a consisté à évaluer les variations des critères de danger avec la composition des mélanges air/combustible à l'état vapeur au voisinage des compositions limites d'inflammabilité, et ce pour un grand nombre de combustibles différents, afin d'en déduire des régularités permettant de proposer une méthode prédictive.

L'étude comportait en outre un volet expérimental portant sur la détermination des limites d'inflammabilité de corps purs et de mélanges, devant permettre de valider la méthode et d'en préciser les limites. Des mesures thermochimiques d'enthalpies de formation à l'état vapeur de plusieurs composés venaient compléter ce travail. La Figure 1 représente l'équipement mis au point pour les mesures de limites d'inflammabilité (Dalmazzone et al. 1997), et quelques clichés de propagation de flamme pris à la caméra rapide avec différentes compositions. 24 limites inférieures d'inflammabilité dans l'air ont été publiées, dont 13 entièrement nouvelles.

### *Calcul prédictif des limites inférieures d'inflammabilité*

Mes travaux portaient sur une sélection de 216 composés des éléments C, H, O et N. Ils ont notamment montré que pour chacun des critères CHETAH, il existait une plage de valeurs assez restreinte, unique et indépendante de la nature du combustible, marquant la transition entre les compositions ininflammables et les compositions inflammables. La prédiction d'une limite inférieure d'inflammabilité se résume à rechercher la concentration du combustible dans l'air telle que l'un des critères de danger thermique du mélange est égale à la valeur médiane de la plage ainsi définie. Le Tableau 1 présente la synthèse des résultats d'estimation obtenus en utilisant trois des critères CHETAH. Les critères C1 et C4 sont basés essentiellement sur l'enthalpie de combustion du mélange gazeux. Ils donnent de bien meilleurs résultats que le critère C3, qui utilise la balance en oxygène du mélange. (C2 n'a pas de signification dans le cas des mélanges sur-oxygénés considérés ici.) Dans le cas des seuls hydrocarbures, les écarts moyens et extrêmes sont beaucoup plus faibles, comme le montre le Tableau 2 (Dalmazzone et al. 2001).

Critère	Ecart moyen (mol.%)	Ecart type (mol.%)	Ecart minimal (mol.%)	Ecart maximal (mol.%)
C1	-0,08	0,28	-1,15	+1,00
C3	-0,03	0,48	-3,84	+2,87
C4	-0,13	0,28	-1,23	+0,94

Tableau 1 : écarts d'estimation des limites inférieures d'inflammabilité dans l'air à 25 °C pour les 216 combustibles testés.

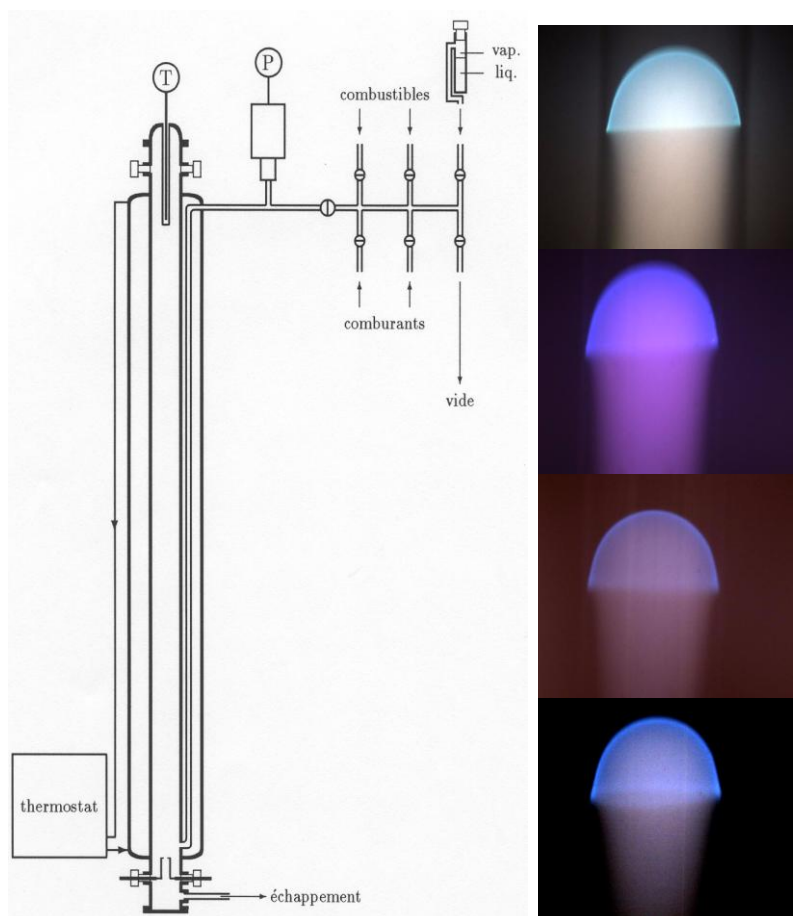


Figure 1 : Gauche : tube de propagation de flamme en milieu gazeux pré-mélangé mis au point pour la mesure des limites d'inflammabilité. Droite : photographies de propagation de flammes dans le tube.

Critère	Ecart moyen (mol.%)	Ecart type (mol.%)	Ecart minimal (mol.%)	Ecart maximal (mol.%)
C1	-0,07	0,14	-0,31	+0,80
C4	-0,11	0,14	-0,34	+0,65

Tableau 2 : écarts d'estimation des limites inférieures d'inflammabilité dans l'air à 25 °C pour 67 hydrocarbures.



## Calcul prédictif des limites supérieures d'inflammabilité

Afin de calculer l'enthalpie de combustion incomplète d'un mélange sous-oxygéné, j'ai développé un programme de calcul de composition finale fondé sur l'hypothèse d'un état final thermodynamiquement équilibré. Après le calcul de l'état final de plus basse enthalpie libre supposé obéir à la composition simplifiée : CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, et C<sub>graphite</sub>, un bilan enthalpique permettait d'itérer sur la température de fin de combustion adiabatique. L'enthalpie de combustion ainsi déterminée servait à établir les critères de danger. La Figure 2 montre les valeurs du critère C<sub>4</sub> calculées pour des mélanges d'hydrocarbure et d'air à la composition limite supérieure, en fonction du nombre de carbones de la molécule. On voit que, mis à part certains cas particuliers comme l'éthylène ou le cyclopropane, ces valeurs se répartissent sur des courbes grossièrement parallèles, en fonction du nombre d'insaturations NI de la molécule combustible. Cette régularité a permis de proposer une méthode prédictive de calcul des limites supérieures d'inflammabilité des hydrocarbures.

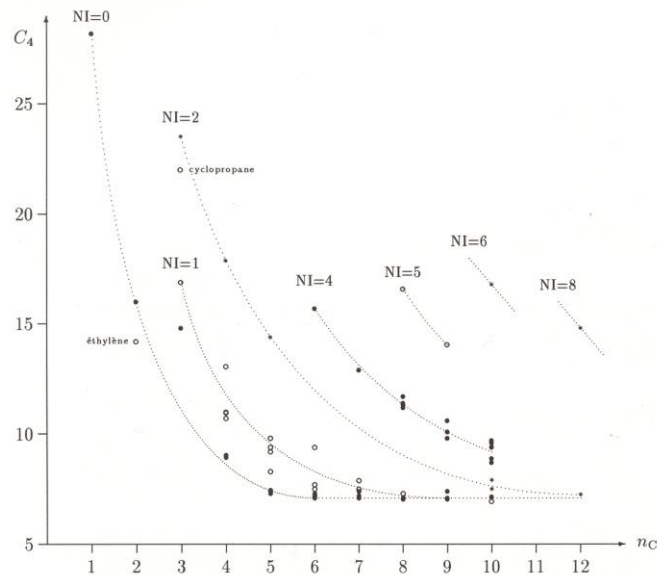


Figure 2 : valeurs du quatrième critère CHETAH des compositions limites supérieures d'inflammabilité des hydrocarbures dans l'air en fonction de la longueur de la molécule.

### 1.3. Conclusion et développements ultérieurs

Ces travaux ont permis de proposer une méthode simple et prédictive pour l'évaluation des limites d'inflammabilité dans l'air des gaz et vapeurs des hydrocarbures et de leurs dérivés oxygénés et/ou azotés. Un soin particulier a été porté à optimiser la fiabilité de la méthode et à préciser les limites de son domaine d'application.

Les publications réalisées à la suite de ces travaux font aujourd'hui partie des références du programme CHETAH, dont l'ASTM a poursuivi le développement. Dans sa version actuelle (8.0), le programme inclut une fonction d'estimation des limites d'inflammabilité basée sur la méthode que nous avons développée. L'expertise expérimentale acquise au cours de ce travail a été mise à contribution lors d'une collaboration menée en 2000-2001 avec le Centre d'Energétique de l'Ecole des Mines de Paris (Pr. Denis Clodic), visant la réalisation d'un appareil de mesure des vitesses de propagation et des limites d'inflammabilité des fluides de substitution aux CFC pour la production de froid industriel.

## 2. Méthodes prédictives pour la thermochimie

### 2.1. Contexte

A la suite de mes travaux de thèse sur les limites d'inflammabilité, il m'est apparu que les méthodes prédictives pouvaient connaître un réel développement en raison de leurs nombreuses applications potentielles, dont je citerai deux exemples ci-dessous. Le laboratoire, spécialisé depuis longtemps dans les mesures thermochimiques, disposait de bases de données considérables et pour la plupart inédites. En particulier, nous avons constitué une banque de contributions de groupes de Benson pour les enthalpies en phase gaz qui représente une extension considérable par rapport aux données publiées à ce jour. Une valorisation de ce fonds, associée à la mise en place d'une démarche originale dans la recherche de nouvelles méthodes prédictives, offrait par conséquent des perspectives prometteuses.

#### *Sécurité des procédés*

La sécurité des procédés des industries de transformation requiert la connaissance de données thermochimiques, comme les enthalpies de réaction. Leur mesure fait appel à des techniques destructives nécessitant des échantillons de masse importante, des équipements coûteux et des compétences expérimentales pointues. Il paraît donc intéressant, surtout pour des produits à haute valeur économique, de disposer de méthodes pour estimer ces propriétés. L'intérêt de la démarche CHETAH réside dans la prédictivité. Toutefois celle-ci se limite à la prédiction de grandeurs thermochimiques de composés covalents purs à l'état de gaz parfait, ce qui ne correspond pas à la réalité industrielle.

#### *Thermochimie des matériaux énergétiques*

Le développement de matériaux énergétiques nouveaux pour la formulation des explosifs et propergols du futur fait appel à des structures de plus en plus complexes. La synthèse de ces produits peut demander des années de recherche ; il est donc essentiel de pouvoir sélectionner a priori les structures moléculaires susceptibles de présenter des propriétés intéressantes. Cela requiert de disposer de méthodes entièrement prédictives pour l'estimation de grandeurs telles que, notamment, les enthalpies de formation ou les masses volumiques. Là encore les méthodes classiques permettant la prédiction des propriétés à l'état de gaz parfait ne sont pas d'un grand secours puisque les composés intéressants sont le plus souvent des solides, parfois des liquides.

On le voit, les méthodes prédictives qui se limitent à l'estimation de propriétés de phase gaz ont un domaine d'application trop restreint pour donner satisfaction dans la plupart des cas industriels. Il est donc évident que seule une extension aux propriétés des phases condensées permettra de répondre aux objectifs poursuivis, que ce soit en termes de valorisation des acquis du laboratoire, ou de développement de méthodes innovantes. Certains des travaux réalisés dans cette voie ces dernières années par l'équipe de thermochimie de l'ENSTA sont décrits dans ce qui suit. Mais avant tout, il semble utile de donner ici quelques éléments de réflexion sur les différentes méthodes prédictives utilisées en thermochimie.

## 2.2. Réflexions sur les méthodes prédictives

On trouve une revue des nombreuses méthodes de calcul prédictif des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs ou des mélanges dans l'ouvrage de Reid, Prausnitz et Sherwood (1977). Je mettrai plus particulièrement l'accent sur les méthodes dites de contributions de groupes, catégorie à laquelle appartiennent les méthodes que nous avons développées jusqu'ici. Rappelons que les méthodes de fragmentation, ou contributions de groupes, représentent une propriété moléculaire comme la somme des contributions apportées par les éléments de structures qui composent la molécule (groupes d'atomes, liaisons...). Des méthodes de contributions de groupes ont été développées pour le calcul de toutes sortes de grandeurs thermodynamiques de corps purs (enthalpies de formation, enthalpies de vaporisation, capacités calorifiques, entropies, grandeurs critiques, points d'ébullition...) ou de mélanges (méthode UNIFAC pour les grandeurs d'excès en solution...).

### *Signification physique*

Les diverses méthodes de contributions de groupes revêtent en fait une réalité physique variée, et pas toujours facile à identifier. Je me limiterai à donner ici une interprétation de la signification physique des paramètres de groupes servant à prédire les propriétés enthalpiques. Concernant les propriétés de corps pur à l'état de gaz parfait, cette réalité est assez évidente et repose sur l'hypothèse que l'énergie chimique renfermée dans une molécule, et donc également ses dérivées, résultent des interactions plus ou moins fortes existant entre les atomes qui la composent : liaisons chimiques, interactions stériques, électrostatiques, énergies de résonance... C'est ainsi que les enthalpies de formation, les capacités calorifiques et les entropies en phase gaz se représentent très bien comme une somme de contributions de liaisons ou de groupes (chaque groupe étant un ensemble de liaisons), éventuellement corrigées de la contribution d'interactions à plus longue distance : interaction « gauche » entre groupements alkyles voisins, interactions électroniques entre substituants au travers d'un noyau aromatique, perturbation des angles de liaisons dans les structures cycliques tendues...

Les enthalpies de changement de phase, elles, sont reliées aux variations en température de la fugacité de l'espèce considérée dans les phases à l'équilibre, ce qui apparaît clairement dans la définition de la dérivée du potentiel chimique :

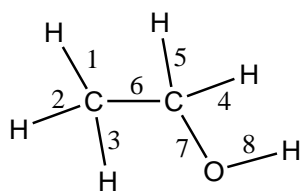
$$\frac{\partial \left( \frac{\Delta\mu^{I \rightarrow II}}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{\Delta h^{I \rightarrow II}}{T^2} \quad (4)$$

$$\text{Avec } \Delta\mu^{I \rightarrow II} = \mu^{II} - \mu^I = \left( \mu^0 + RT \ln \frac{f^{II}}{P^0} \right) - \left( \mu^0 + RT \ln \frac{f^I}{P^0} \right).$$

Les fugacités  $f^I$  et  $f^{II}$  résultent d'interactions intermoléculaires dans les phases I et II à l'équilibre. Les contributions de groupes peuvent être regardées comme une mesure de l'influence de chaque fragment moléculaire sur la force de ces interactions. Dans le cas notamment des enthalpies de vaporisation, elles représentent la contribution de chaque groupe à la cohésion de la phase liquide.

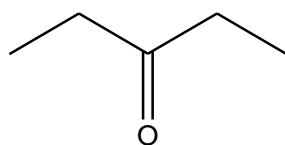
## Classement hiérarchique des méthodes de contributions de groupes

Le caractère prédictif de ces méthodes repose sur l'hypothèse que la contribution apportée par chaque élément de structure est une constante, indépendante de l'environnement intra- et intermoléculaire. Cette hypothèse sera d'autant mieux vérifiée que l'on définira les éléments de structure de façon plus extensive. Benson (1976) distingue les méthodes d'ordre 1, pour lesquelles seules les interactions entre deux atomes formant une liaison entrent en compte, et les méthodes d'ordre 2, qui considèrent l'environnement à plus longue distance. Je ne citerai que pour mémoire les méthodes d'ordre 0, qui ne prennent en compte que des contributions atomiques, notoirement insuffisantes pour la plupart des applications. Pour illustrer les différences entre les ordres 1 et 2, raisonnons sur un cas simple : le méthanol.

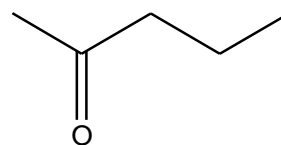


Dans une représentation d'ordre 1 basée sur des contributions de liaisons, les éléments de structure qui décrivent la molécule sont les liaisons 1 à 8 représentées ci-dessus. Chaque liaison, considérée indépendamment de son environnement intramoléculaire, apporte à la propriété recherchée une contribution constante. Cela revient à admettre qu'une liaison n'a pas d'influence sur les liaisons voisines. Les méthodes de contributions de groupes d'ordre 1 simplifient encore la représentation, en considérant des groupements formés de plusieurs liaisons. Ainsi la molécule ci-dessus se découpera en 3 groupes : CH<sub>3</sub>, incluant les liaisons 1 à 3 ; CH<sub>2</sub>, incluant les liaisons 4 et 5 ; OH, comportant la seule liaison 8. On notera au passage une perte d'information, puisque les liaisons 6 et 7 ne sont représentées dans aucun de ces groupes. Un groupe d'ordre 1 est donc supposé apporter aux propriétés moléculaires une contribution identique quels que soient les groupes qui l'entourent.

A l'ordre 2, pour reprendre le formalisme de Benson par exemple, les groupes seront : C-(H)<sub>3</sub>(C), incorporant les liaisons 1 à 3, et une part de la liaison 6 conjointement avec le groupe suivant ; C-(H)<sub>2</sub>(C)(O), qui contient les liaisons 4 et 5, une part de la liaison 6 en complément du groupe précédent, et une part de la liaison 7 conjointement avec le groupe suivant ; O-(H)(C), qui contient la liaison 8, et une part de la liaison 7 en complément du précédent. On voit que les groupes de Benson ont une définition ouverte, contrairement aux groupes d'ordre 1. Pour cette raison, ils prennent mieux en compte les interactions à longue distance, ce qui se traduit par une meilleure précision des estimations et une meilleure différenciation des isomères. Prenons par exemple la 3-pentanone et la 2-pentanone. Seuls les groupes d'ordre 2 permettent d'en donner deux représentations distinctes, et donc de rendre compte des éventuelles différences de propriétés entre ces deux molécules :



Ordre 1 : 2 CH<sub>3</sub>, 2 CH<sub>2</sub>, 1 CO

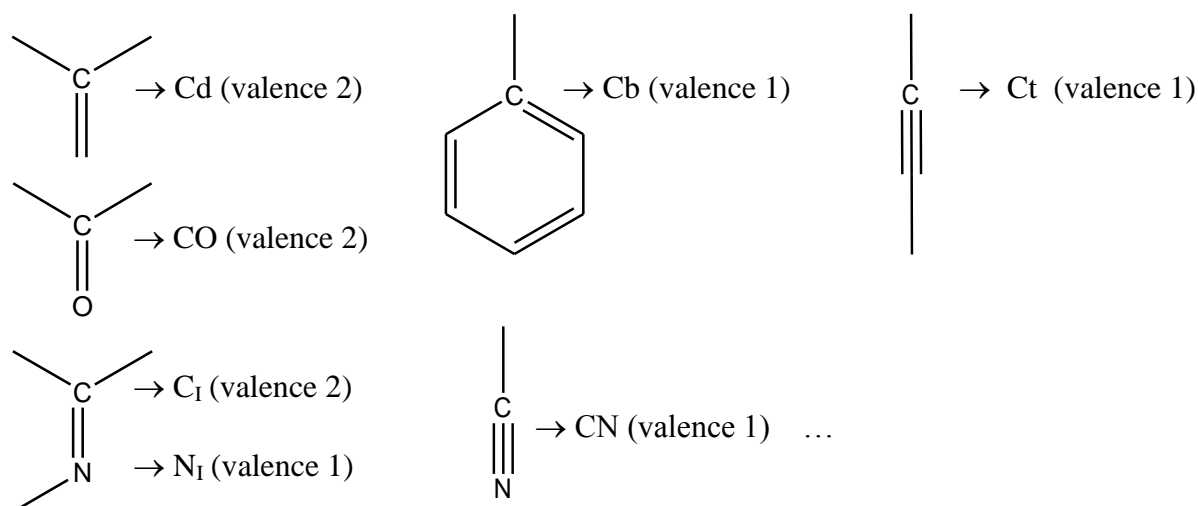


2 CH<sub>3</sub>, 2 CH<sub>2</sub>, 1 CO

Ordre 2 : 2 C-(H)<sub>3</sub>(C), 2 C-(H)<sub>2</sub>(CO), 1 CO-(C)<sub>2</sub>

1 C-(H)<sub>3</sub>(CO), 1 C-(H)<sub>2</sub>(C)(CO),  
1 C-(H)<sub>2</sub>(C)<sub>2</sub>, 1 C-(H)<sub>3</sub>(C), 1 CO-(C)<sub>2</sub>

Le nombre de combinaisons d'ordre 2 qu'il est possible de réaliser à partir d'un jeu d'atomes donné est bien plus important qu'à l'ordre 1. Le nombre de paramètres à déterminer pour développer une méthode prédictive basée sur des groupes d'ordre 2 est par conséquent très supérieur à ce qui est requis avec des liaisons ou des groupes d'ordre 1. Ceci d'autant plus que la prise en compte des liaisons multiples conduit à définir la notion de « pseudo-élément ». Ainsi, le groupement carbonyle dans l'exemple précédent n'est pas représenté comme un atome de carbone doublement lié à un atome d'oxygène, ce qui conduirait à différencier deux groupes. On considère le groupement CO comme une entité indivisible, ou pseudo-élément, de valence 2. Dans le formalisme de Benson, chaque atome entrant dans une liaison multiple est de fait représenté par un pseudo élément :



La multiplication des pseudo-éléments accroît fortement le nombre des combinaisons possibles, et donc le nombre de groupes à considérer. De plus, il est nécessaire pour améliorer encore la précision de ces méthodes, de tenir compte d'interactions à plus longue distance. C'est ainsi que Benson a introduit un grand nombre de corrections prenant en compte des interactions stériques, électroniques, ou la tension dans les structures cycliques. On touche ici du doigt le principal inconvénient de ces méthodes, à savoir la multiplicité des paramètres. D'une part la recherche des groupes qui composent une molécule parmi les milliers de combinaisons existantes est fastidieuse, voire facilement source d'erreur pour un non-spécialiste. D'autre part, les contributions de nombreux groupes restent inconnues, que ce soit par manque de données expérimentales nécessaires à leur calcul, ou plus simplement parce qu'aucun chercheur ne s'est encore intéressé à leur détermination.

On est d'ailleurs en droit de se demander si ces méthodes ont encore un avenir, à l'heure du développement croissant des méthodes de simulation moléculaire. Des calculs *ab initio* sont d'ores et déjà mis en œuvre par certains de nos partenaires, comme le CEA ou la SNPE, pour la prédiction de grandeurs enthalpiques de solides. Toutefois ces méthodes, qui reposent sur des bases théoriques difficiles d'accès et nécessitent de définir des hypothèses de calcul propres à chaque cas, ne sauraient être utilisées hors du contrôle d'un spécialiste chevronné. En outre, elles requièrent, en l'état actuel de la technologie, des temps de calcul considérables. C'est pourquoi je demeure persuadé que les contributions de groupes peuvent rester un outil de base de l'ingénieur, au côté des méthodes plus sophistiquées issues de la mécanique quantique, qui resteront sans doute encore longtemps du ressort de chercheurs hautement spécialisés.

Résumé en quelques mots, mon objectif est donc d'étendre le domaine d'application des méthodes de contributions de groupes à une grande variété de systèmes d'intérêt industriel, tout en en rendant l'utilisation aussi simple et naturelle que possible. Au cours des années, les nombreuses mesures expérimentales réalisées au laboratoire, et une exploitation systématique des données parues dans la littérature scientifique, ont permis d'enrichir la banque de contributions de groupes initialement publiée par Benson. Le laboratoire dispose en particulier d'un vaste ensemble de contributions de groupes à l'enthalpie de formation en phase gaz inédites. Plus récemment, nous nous sommes intéressés aux propriétés des phases condensées, aux mélanges, aux composés ioniques. Certains de ces travaux, présentés dans les sections suivantes, débouchent à présent sur des extensions significatives de la méthode originale. L'étape suivante sera la constitution d'un outil informatique de traitement automatisé, afin de rendre l'utilisation de ces méthodes aussi aisée que possible et d'en permettre ainsi la plus large diffusion.

### *2.3. Calcul des enthalpies de réaction en conditions industrielles*

Au cours d'une pré-étude menée en collaboration entre l'UCP et le laboratoire de sécurité des procédés de la société Rhône-Poulenc Rorer en 1997-1998, nous avons testé la combinaison de diverses méthodes prédictives existantes pour tenter d'approcher par le calcul les enthalpies de réaction mesurées par ailleurs en réacteur calorimétrique. L'objectif était de prendre en compte les espèces à l'état condensé, le plus souvent en solution, ainsi que la présence d'espèces ioniques solvatées. Les méthodes testées étaient les méthodes de contributions de groupes existantes pour les enthalpies en phase vapeur (Benson 1976) et pour les enthalpies de vaporisation (Ducros et al. 1980, 1981, 1982, 1984, Joback et Reid 1987, Constantinou et Gani 1994, Basařová et Svoboda 1995), la méthode de Lee et Kesler (1975) pour le calcul des enthalpies de changement d'état suivant la loi des états correspondants, ainsi que des méthodes semi-empiriques de mécanique quantique.

Lors de cette étude, qui était menée en collaboration avec une autre équipe du Laboratoire UCP spécialisée dans la thermodynamique des solutions d'électrolytes, nous avons notamment proposé de définir des contributions ioniques. L'objectif était d'étendre la prédictivité aux systèmes contenant des ions organiques solvatés (ammoniums...). Il s'agissait d'une extension très innovante puisque ces méthodes s'appliquent à l'origine aux seules espèces covalentes.

Un autre intérêt de cette coopération était de pouvoir disposer de mesures réalisées dans un laboratoire industriel, dans des conditions correspondant au plus près à la réalité de l'industrie. Bien que ces travaux aient donné des résultats prometteurs, ils ne furent pas poursuivis en raison des nombreuses restructurations intervenues dans le secteur pharmaceutique européen. Ils sont néanmoins à la base de la démarche adoptée par la suite.

### *2.4. Prédiction des températures critiques et des enthalpies de vaporisation*

Le laboratoire s'est depuis longtemps penché sur la mise au point de méthodes de prédiction des propriétés thermochimiques dans l'état condensé. Dès 1980, Michel Ducros, alors chef du groupe ECT à l'ENSTA tentait avec succès d'appliquer la méthode de Benson au calcul des enthalpies de transition liquide – vapeur (Ducros et al. 1980, 1981, 1982, 1984). Un certain nombre de contributions de groupes de Benson à l'enthalpie de vaporisation étaient publiées.

Cependant, la méthode ne prenait pas en compte l'effet de température. Si cet effet est faible à basse température, il ne peut plus être négligé dès que l'on se rapproche de la température critique, pour des valeurs de la température réduite ( $T_r = T/T_c$ ) supérieures à 0,1 – 0,2. C'est pourquoi, à l'occasion d'un stage de DEA effectué par Sofiane Guella en 2002, il a été entrepris de bâtir une méthode reposant sur les contributions de groupes de Benson pour prédire les enthalpies de vaporisation des composés organiques à toute température. Cette méthode, retravaillée et complétée, a été publiée récemment (**Dalmazzone et al. 2006 a**)<sup>#</sup>.

Elle se base sur une corrélation de forme générale  $\Delta H_{vap} = A(1-T_r)^f$ , fréquemment employée (Basařová et al. 1991, 1993, 1995) pour représenter les variations en température de l'enthalpie de vaporisation.  $A$  est une constante propre à l'espèce chimique considérée ;  $f$  peut être une simple constante, ou une fonction simple de la température réduite. La valeur des paramètres obtenus pour chaque molécule peut se représenter comme une somme d'incrémentes de groupes, et être ainsi évaluée de manière prédictive. A partir des valeurs connues d'enthalpie de vaporisation de 319 composés à plusieurs températures, la corrélation à deux paramètres suivante a été retenue :

$$\Delta H_{vap} = A(1 - T_r)^{\sqrt{\alpha - \alpha \times T_r + \alpha \times T_r^2}} \quad (5)$$

On notera que l'enthalpie de vaporisation se définit comme la différence d'enthalpie molaire entre la vapeur saturée et le liquide à la température considérée :

$$\Delta H_{vap}(T) = H^{SV}(P^{sat}, T) - H^{SL}(P^{sat}, T) \quad (6)$$

Les paramètres  $A$  et  $\alpha$  de l'expression (5) s'obtiennent pour chaque molécule en additionnant les contributions des groupes qui la composent :

$$A = \sum n_i A_i \quad \text{et} \quad \alpha = \sum n_i \alpha_i$$

La température critique est une donnée nécessaire au calcul. Bien qu'il existe des méthodes de prédiction des  $T_c$ , elles sont très approximatives. Une analyse de la sensibilité de l'expression (5) aux variations de  $T_r$ , présentée Figure 3, montre bien que la précision de l'estimation dépend fortement de la précision de la valeur utilisée pour la température critique. La sensibilité mesure ici la variation relative de l'enthalpie de vaporisation prédite en réponse à une variation relative sur la valeur de  $T_c$ . On voit que pour des valeurs réalistes du paramètre  $\alpha$ , une erreur de 1 % sur la température critique entraîne une erreur de prédiction sur l'enthalpie de vaporisation de l'ordre de 0,3 à 0,5 % au voisinage de la température ambiante ( $Tr \cong 0,4 - 0,5$ ), et qui croît très rapidement à plus haute température. C'est pourquoi nous avons décidé de compléter la méthode en l'étendant au calcul prédictif des températures critiques. Une étude portant sur 381 composés a permis d'en obtenir une bonne représentation par la relation :

$$T_c = -5,926B \times [-1,267 \log C - 0,6C^2]^{-1} \quad (7)$$

Les paramètres de la corrélation s'obtiennent par la sommation d'incrémentes structurels :

$$B = \sum n_i B_i \quad \text{et} \quad C = \sum n_i C_i$$

<sup>#</sup> En gras : articles fournis dans la sélection de publications de l'Annexe A.

Un grand nombre de contributions  $A_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $B_i$  et  $C_i$  ont été calculées pour les hydrocarbures, alcools et éthers, aldéhydes et cétones, acides carboxyliques et esters, amines, sulfures, dérivés chlorés et bromés. On trouvera dans le même article un exemple d'application de cette méthode (cf. p. 31 dans : Dalmazzone et al. 2006). Le Tableau 3 montre les résultats obtenus pour la prédiction des températures critiques, par comparaison à des méthodes concurrentes. Le Tableau 4 montre les résultats obtenus avec notre méthode et la principale méthode concurrente, pour les enthalpies de vaporisation à 298 K et la température d'ébullition normale de chaque composé.

Une fois déterminée l'enthalpie de vaporisation à la pression de saturation, l'enthalpie de formation à l'état liquide  $\Delta H_f^L(P, T)$  s'obtiendra par la relation :

$$\Delta H_f^L(P, T) = \Delta H_f^0(P^0, T) - (H^{GP}(P^0, T) - H^L(P, T)) = \Delta H_f^0(P^0, T) - (H^{GP}(P^0, T) - H^{SV}(P^{sat}, T)) - \Delta H_{vap}(P^{sat}, T) - (H^{SL}(P^{sat}, T) - H^L(P, T)) \quad (8)$$

Le dernier terme de l'expression ci-dessus, exprimant la variation d'enthalpie du liquide entre les pressions  $P^{sat}$  et  $P$ , pourra être négligé. L'enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^0(P^0, T)$  s'obtient par la méthode de Benson (1976). Le terme  $(H^{GP}(P^0, T) - H^{SV}(P^{sat}, T))$  exprime la variation d'enthalpie entre la vapeur réelle à la pression de calcul de l'enthalpie de vaporisation  $P^{sat}$ , et le gaz parfait à la pression de calcul de l'enthalpie standard de formation  $P^0$ . Il peut être évalué par la méthode de Lee et Kesler (1975). Dans la pratique, on peut le négliger tant que les pressions  $P^{sat}$  et  $P^0$  sont voisines.

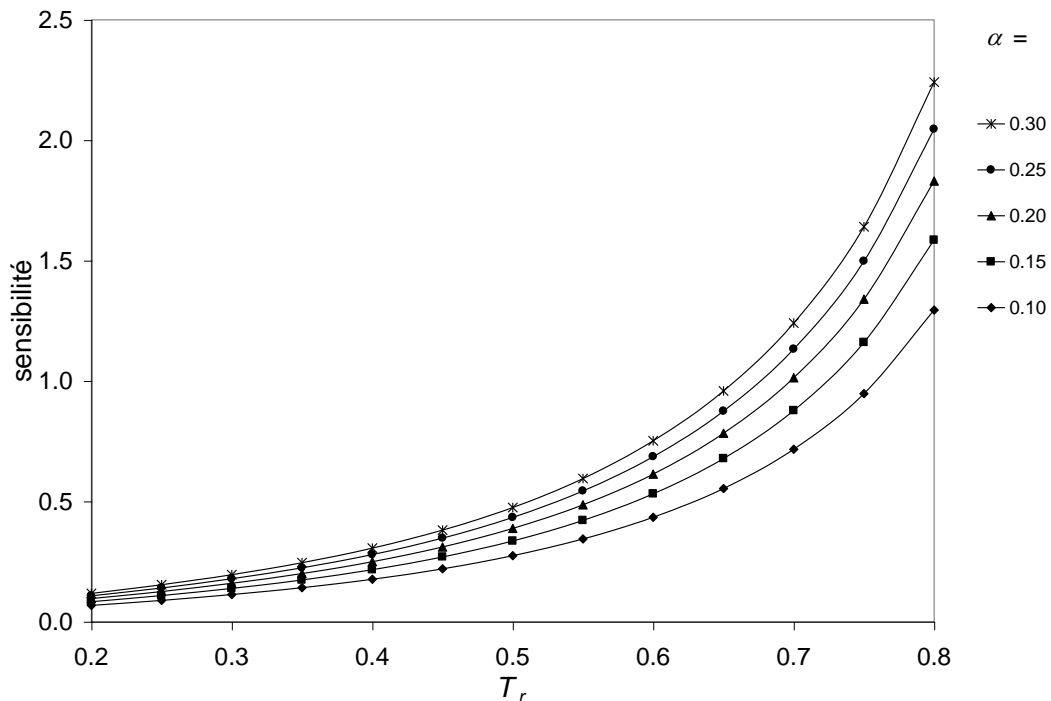


Figure 3 : sensibilité de la relation (5) aux variations de la température critique en fonction de la température réduite pour diverses valeurs du paramètre  $\alpha$ .



Famille chimique	Nb. de composés	Ecart moyen / K		
		Joback	Constantinou	Notre travail
Alcanes	145	39,50	9,09	8,36
Cycloalcanes	26	8,50	4,62	5,92
Alcènes	17	19,87	3,30	1,04
Aromatiques	23	12,84	6,80	2,84
Cétones et aldéhydes	20	15,38	4,49	4,04
Alcools et phénols	25	13,52	5,92	5,16
Ether oxides	8	8,54	9,33	3,10
Esters	18	9,05	9,38	3,36
Bromo- et chloroalcanes	21	18,44	11,83	6,32
Amines et anilines	27	19,66	13,57	3,19
Nitriles	9	2,72	21,51	1,64
Pyridines	10	13,35	23,70	1,27
Alcane thiols	19	14,74	8,60	5,39
Thio éthers	12	12,07	15,59	5,05
Total	381	23,58	9,24	5,63

Tableau 3 : erreurs absolues d'estimation des températures critiques obtenues avec notre méthode et deux méthodes concurrentes (Joback et Reid 1987, Constantinou et Gani 1994).

Famille chimique	Nb. de composés	$\bar{\delta}$ (%) à 298,15K		$\bar{\delta}$ (%) à $T_b$	
		Svoboda	Ce travail	Svoboda	Ce travail
Alcanes	76	3,1	1,2	2,7	1,5
Cycloalcanes	26	1,8	0,8	1,9	1,3
Alcènes	25	2,5	1,0	1,8	1,5
Aromatiques	23	2,3	0,9	2,7	1,2
Cétones et aldéhydes	20	1,5	1,1	2,0	1,5
Alcools et phénols	25	2,3	1,7	3,2	2,9
Ether oxides	8	3,4	1,7	3,4	4,2
Esters	18	2,3	1,8	2,7	1,9
Bromo- et chloroalcanes	21	2,3	1,7	2,0	1,6
Amines et anilines	27	2,1	1,7	2,8	2,8
Nitriles	9	1,7	1,2	2,3	1,3
Pyridines	10	0,6	0,6	0,5	0,4
Alcane thiols	19	1,7	1,1	1,5	1,1
Thio éthers	12	1,7	1,0	1,7	1,0
Total	319	2,3	1,2	2,3	1,6

Tableau 4 : erreurs relatives d'estimation des enthalpies de vaporisation obtenues avec notre méthode et la méthode de Basařová et Svoboda (1995) à 298 K et à la température d'ébullition normale.

## 2.5. Prédiction des enthalpies de formation à l'état solide

L'enthalpie standard de formation est une donnée importante pour le calcul des performances des constituants des propergols et des explosifs civils ou militaires. Dans le cadre d'une collaboration avec la SNPE, en liaison avec le CEA et l'ONERA et sous financement de la Délégation Générale à l'Armement (DGA), une thèse a été initiée en 2003, avec pour objectif le développement d'une méthode de calcul prédictif des enthalpies standard de formation de composés covalents entrant dans la composition des matériaux énergétiques du futur.

Précisons tout d'abord que, outre les aspects scientifiques, ce type d'étude comporte une difficulté supplémentaire, d'ordre administratif : le travail expérimental sur des composés classés comme pyrotechniques fait l'objet d'une réglementation très restrictive. En pratique, en dehors des entreprises spécialisées qui disposent pour leurs installations classées de toutes les autorisations requises, il est très difficile de monter *ex nihilo* un laboratoire d'essais sur de tels produits, quand bien même les dits essais ne porteraient que sur quelques grammes. Les méthodes de contributions de groupes offrent sur ce plan un avantage certain. Il est effet possible de déterminer les contributions des groupes entrant dans la constitution de molécules à haute réactivité à partir de données recueillies sur des molécules contenant ces mêmes groupes mais qui, elles, sont parfaitement stables. La méthode peut ainsi être bâtie sans nécessiter d'essais sur des composés explosibles. Le fait de collaborer avec une société industrielle du secteur nous permet de disposer de données pour valider la méthode, à mesure de son développement, sur des molécules pyrotechniques.

Deux démarches sont envisageables : dans une démarche indirecte, les enthalpies de formation prédites en phase gaz sont corrigées d'un terme de changement d'état (en l'occurrence, l'enthalpie de sublimation), pour obtenir les données de phase solide. C'est notamment la démarche employée dans l'application des méthodes quantiques (Poltzer et al. 1997, Rice et al. 1999). La démarche directe, que nous avons retenue après une étude de faisabilité, permet le calcul direct des propriétés de phase solide sans passer par la phase gaz. Un premier ensemble de contributions de groupes de Benson à l'enthalpie de formation à l'état solide pour les composés  $C_xH_y$  et  $C_xH_yO_z$  a été publié (**Salmon et Dalmazzone 2006 a**). Les résultats ont été analysés et comparés avec ceux fournis par les méthodes comparables existantes, et montrent un avantage certain en matière de précision d'estimation et d'étendue du domaine d'application. Un deuxième article, portant sur les composés du type  $C_xH_yN_z$  et  $C_xH_yO_zN_q$ , est en voie de parution dans le même journal (Salmon et Dalmazzone 2006 b).

La figure 4 montre une comparaison des enthalpies calculées avec les valeurs expérimentales, sur une sélection de molécules pyrotechniques. Une comparaison avec les résultats des méthodes *ab initio* (Rice et al. 1999), également présentée dans ce dernier article, montre un léger avantage pour notre méthode en terme de précision d'estimation. Mais l'intérêt principal de ces méthodes réside bien entendu dans leur simplicité de mise en œuvre, leur accessibilité à tout utilisateur disposant de connaissances de bases en chimie, et plus accessoirement, dans le fait qu'elles ne nécessitent que quelques minutes de calcul.

Un important programme de déterminations expérimentales, visant l'acquisition d'un ensemble de données nouvelles d'enthalpies de formation de composés solides, complète l'étude. Nous nous sommes naturellement intéressés plus particulièrement à des produits fortement azotés, ou renfermant certains groupements fonctionnels fréquemment rencontrés dans les composés énergétiques, pour lesquels il existe peu de données dans la littérature spécialisée. Ces mesures expérimentales seront publiées prochainement.

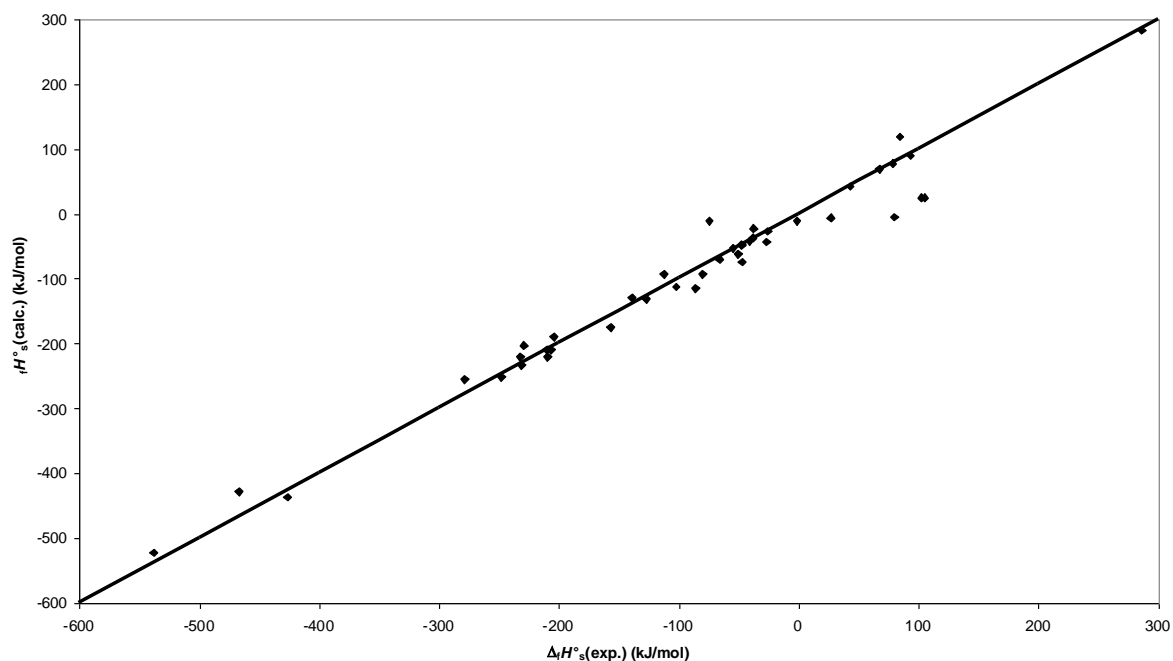


Figure 4 : enthalpies de formation en phase solide de 42 molécules énergétiques calculées par notre méthode, comparées aux mesures expérimentales.

## 2.6. Conclusion

Les méthodes prédictives pour la thermochimie développées au laboratoire apportent d'ores et déjà des avantages certains en termes de précision et de domaine d'application. Il reste cependant beaucoup à faire pour étendre le champ d'application de ces méthodes à nombre de systèmes d'intérêt industriel : mélanges de réactifs, solutions, composés ioniques, etc. Le développement d'une application logicielle basée sur ces méthodes est également un projet à moyen terme du laboratoire. Ce thème de recherche est donc appelé à se développer dans les années futures. Dans la conclusion générale de ce mémoire, je reviendrai plus en détail sur les perspectives de développement et de valorisation envisagées dans ce domaine.

### 3. Etude des conditions de formation des hydrates de gaz en émulsion

#### 3.1. Contexte

Les fluides utilisés en forage pétrolier pour assurer le refroidissement et la lubrification des outils, l'évacuation des déblais, le maintien de la pression hydrostatique et la consolidation des parois du puits, sont des mélanges complexes constitués de solides dispersés dans une phase liquide à base de solution aqueuse (boue à l'eau) ou d'émulsion eau dans huile (boue à l'huile). Les boues à l'huile sont plus particulièrement employées en forage offshore. Dans les conditions de pression et de température rencontrées en offshore profond, des hydrates solides sont susceptibles de se former entre la phase aqueuse des fluides de forage et les hydrocarbures légers présents dans le sous-sol. Cette présence d'hydrates a pour conséquences une modification des qualités du fluide de forage, un risque potentiel d'accident en surface, et peut imposer l'arrêt prolongé des opérations de forage. Bien que les opérateurs restent discrets sur ce type de problèmes, au moins un incident mettant en cause la formation d'hydrates dans le fluide de forage et ayant nécessité l'arrêt prolongé des opérations de forage a été rapporté dans le passé (Barker et Gomez 1989). Avec le développement de l'exploration offshore à grande profondeur, le risque de voir se répéter de tels incidents aux conséquences financières sérieuses, sans parler du danger encouru par les opérateurs, est pris très au sérieux par les producteurs de fluides de forage.

Depuis 1999, je participe, en collaboration avec le laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie des Procédés Industriels de l'UTC, à un programme financé par l'Institut Français du Pétrole visant à caractériser les conditions et les conséquences de la formation d'hydrates de gaz dans les fluides de forage. On trouvera ci-dessous la liste des thésards et stagiaires de DEA ayant contribué à ce programme, que ce soit à l'UTC ou à l'ENSTA.

Etude de la formation des hydrates de gaz dans les boues de forage par DSC  
Kenza Habchi, 2000, DEA de Génie des Procédés, ENSTA

Etude par calorimétrie des hydrates de  $\text{CCl}_3\text{F}$  en émulsion  
Yannick Mannissol, 2001, DEA Génie des Procédés Industriels, UTC

Etude de l'effet inhibiteur de sels sur la formation d'hydrates de  $\text{CCl}_3\text{F}$  en émulsion :  
étude par calorimétrie et prédiction par analyse thermodynamique  
Saïd Toumi, 2002, DEA Génie des Procédés Industriels, UTC

Etude des mécanismes de formation des hydrates de gaz  
Déborah Agbomsom, 2003, DEA Génie des Procédés Industriels, UTC

Mesures des équilibres hydrate – liquide – vapeur en présence de différents inhibiteurs  
thermodynamiques par analyse enthalpique différentielle haute pression  
Med Lassad Chourou, 2004, DEA de Génie des Procédés, ENSTA

Etude par calorimétrie de la formation d'hydrates de  $\text{CCl}_3\text{F}$  en émulsion : système  
modèle pour l'étude des hydrates de gaz  
Benoît Fouconnier, juillet 2002, Thèse UTC

Etude des conditions de formation et de stabilité des hydrates de gaz dans les fluides  
de forage

Etude de la cinétique de formation des hydrates de gaz dans les fluides de forage par DSC haute pression

Néjib Hamed, Thèse ENSTA / Ecole des Mines de Paris en cours de troisième année

Avant d'aborder la description des études menées sur ce thème, je voudrais donner quelques éléments de réflexion sur la technique employée, à savoir l'analyse calorimétrique différentielle.

### 3.2. Application de l'analyse calorimétrique différentielle à la mesure des équilibres entre phases

La détermination des propriétés d'équilibre de phases figure parmi les nombreuses applications de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC pour Differential Scanning Calorimetry), dont on trouvera une revue récente dans (Ferguson et al. 2000). Il existe cependant une controverse sur la possibilité de mesurer des propriétés d'équilibre par une méthode dynamique. Pour le puriste en effet, l'échantillon qui subit un programme de réchauffement imposé par l'appareil n'est pas dans des conditions d'équilibre. Ceci étant, l'emploi de la DSC pour la détermination des diagrammes de phases, et avant elle de l'Analyse Thermique Différentielle, qui fonctionne peu ou prou sur un principe comparable, est une pratique de longue date.

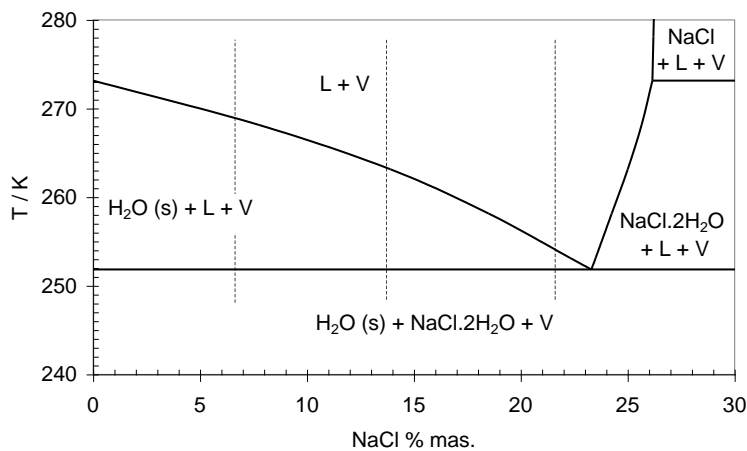
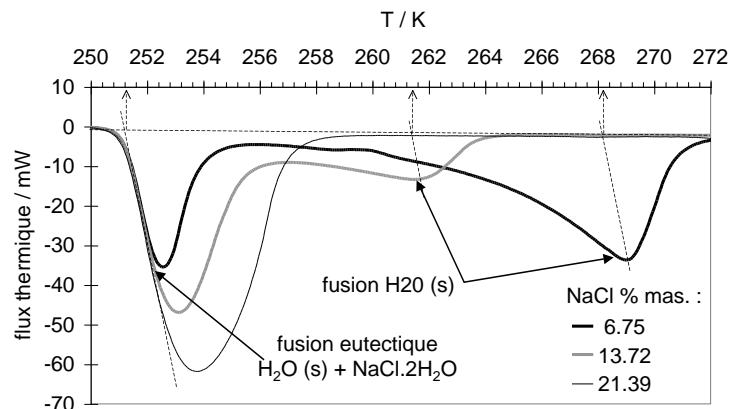


Figure 5 : ci-contre : diagramme de phases  $H_2O - NaCl$ . Les pointillés représentent le trajet thermique correspondant aux trois thermogrammes ci-dessous.

Ci-contre : thermogrammes au réchauffement après cristallisation complète d'échantillons de saumure de concentrations différentes. Les pointillés montrent la mesure de température pour la fusion de l'eutectique (invariant) et pour la fin de fusion de la glace (progressif).



La figure 5 rappelle le principe de la correspondance entre les signaux thermiques enregistrés en DSC et les enveloppes de phase d'un binaire eau – sel. Lors d'une transformation invariante, la température d'équilibre s'obtient sans ambiguïté : c'est le cas d'une fusion de corps pur, ou encore d'une fusion de mélange eutectique dans un système binaire. On notera qu'en DSC, une transformation à température constante n'est pas caractérisée par un front vertical du flux thermique, mais par un front linéaire incliné dont l'intersection avec la ligne de base donne la température de fusion. L'inclinaison de cette portion linéaire est liée à la vitesse de programmation et à la résistance thermique entre la cellule et le capteur de température. Cette propriété du calorimètre étant à peu près invariable, le décalage entre la température de l'échantillon et la température mesurée par le capteur est, en chaque point d'un thermogramme, proportionnel à l'amplitude du flux thermique et à la vitesse de programmation. C'est ce qui permet de déterminer graphiquement la température de l'échantillon en tout point, et notamment lors de la fin de la fusion progressive de la glace (Figure 5).

Une mesure précise de température par DSC nécessite bien entendu de réaliser un très bon étalonnage, la méthode la plus fiable consistant à utiliser les points de fusion de différents métaux. Par ailleurs, pour que l'on puisse assimiler les températures mesurées à des températures d'équilibre, il faut assurer l'homogénéité thermique de l'échantillon tout au long de l'essai. Cette condition est, de fait, antinomique avec le principe même de la DSC, qui consiste à détecter un flux thermique, c'est-à-dire un déséquilibre. Elle suppose en pratique d'adopter une vitesse de programmation très lente tout en travaillant avec des échantillons de masse très faible. Avec un analyseur peu sensible, ou doté d'une régulation thermique de piètre qualité, il peut être difficile d'obtenir dans ces conditions un signal correctement exploitable. Toutefois la sensibilité et la stabilité atteintes par les appareils modernes ont repoussé les limites de détection à des niveaux incroyablement bas. Dans les meilleures conditions, il est possible de mesurer des températures d'équilibre entre phase par DSC avec une précision meilleure que 0,1 °C.

### *3.3. Mesure des conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates de gaz en milieu dispersé*

Suite aux travaux de thèse de Benoît Fouconnier à l'UTC sur les hydrates modèles de trichlorofluorométhane (CCl<sub>3</sub>F), il est apparu que l'analyse calorimétrique différentielle (ou DSC) était une technique bien adaptée à l'étude des transformations solide-liquide en milieu dispersé (Fouconnier et al. 2002). Kenza Habchi ayant démontré lors de son DEA la faisabilité de l'étude des hydrates de gaz par DSC sous pression contrôlée, une thèse de doctorat portant sur les conditions thermodynamiques de formation des hydrates de gaz dans les fluides de forage pétrolier commençait à l'ENSTA à la rentrée 2000.

La Figure 6 présente le schéma de l'équipement utilisé pour les mesures (Dalmazzone et al. 2002). Un analyseur DSC 111, de marque SETARAM, était équipé de cellules cylindriques disposant d'une connexion permettant d'appliquer à l'échantillon une pression contrôlée de gaz pouvant atteindre 120 bar. La pression étant maintenue constante durant l'expérimentation, l'échantillon était refroidi jusqu'à la cristallisation de la phase aqueuse, puis un programme de réchauffement lent était appliqué de façon à dissocier les hydrates formés. L'analyseur était étalonné dans le domaine de températures intéressantes pour l'étude, en utilisant les points de fusion du mercure (234,4 K) et du gallium (302,9 K).

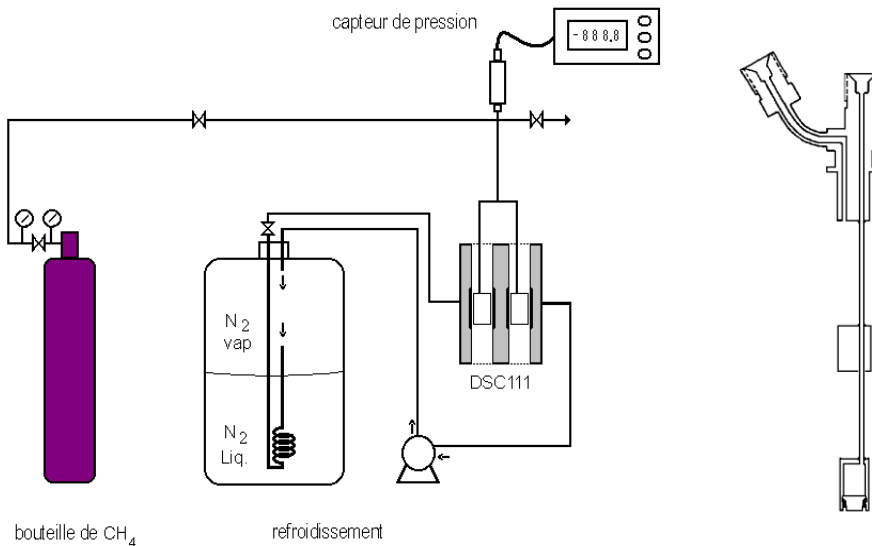


Figure 6 : gauche : dispositif d'étude des conditions de stabilité des hydrates de gaz par DSC haute pression. Droite : cellule à pression contrôlée vue en coupe

La phase aqueuse présente dans les fluides de forage étant généralement une saumure de NaCl ou de CaCl<sub>2</sub>, l'étude a débuté par la mesure de points d'équilibre {H + L + V} dans les solutions salines en milieu continu. La figure 7 montre les thermogrammes obtenus lors de la phase de réchauffement avec des échantillons d'eau pure ou de saumure, sous différentes pressions de méthane. La faible masse d'échantillon (10 - 50 mg) et la vitesse modérée de réchauffement (0,5 - 1 °C/min) garantissent que la dissociation a lieu dans des conditions suffisamment proches de l'équilibre pour que les températures de transition mesurées puissent être considérées comme des températures d'équilibre.

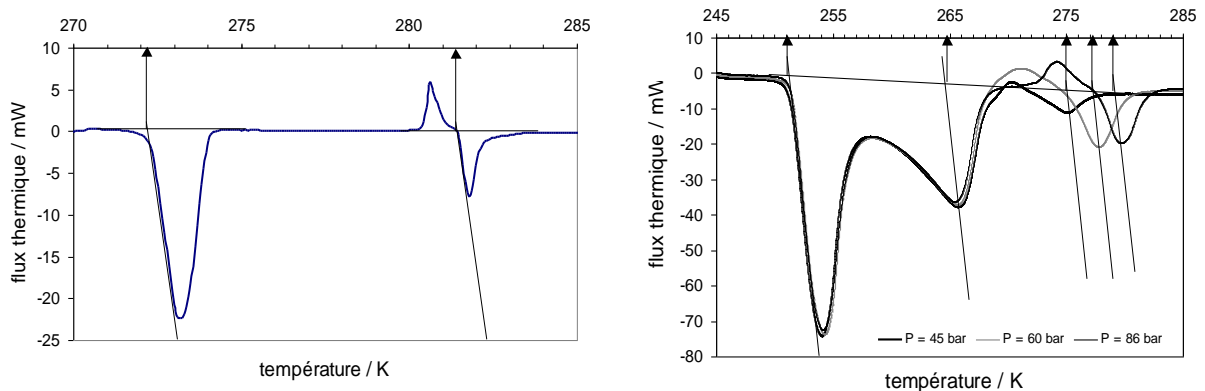


Figure 7 : gauche : thermogramme au réchauffement avec un échantillon d'eau pure sous 60 bar de méthane. 1<sup>er</sup> pic : fusion de la glace ; pic exothermique : formation de l'hydrate ; 3<sup>ème</sup> pic : dissociation de l'hydrate. Droite : thermogrammes enregistrés avec une solution à 11,8 % de NaCl sous différentes pressions de méthane. 1<sup>er</sup> pic : fusion eutectique glace + sel ; 2<sup>ème</sup> pic : fusion progressive de la glace ; pics exothermiques : formation de l'hydrate ; derniers pics : dissociation de l'hydrate.

Ces résultats, dont certains peuvent être comparés sur la Figure 8 aux données disponibles dans la littérature, prouvent la validité des mesures de points d'équilibre liquide -

solide - vapeur par DSC sous pression contrôlée. Par ailleurs, les mesures réalisées en émulsion (cf. Fig. 9) ont également démontré que les conditions d'équilibre n'étaient pas mesurablement modifiées par l'état de dispersion de la phase aqueuse, tout au moins pour les émulsions étudiées, dont la taille de gouttes se situe majoritairement entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

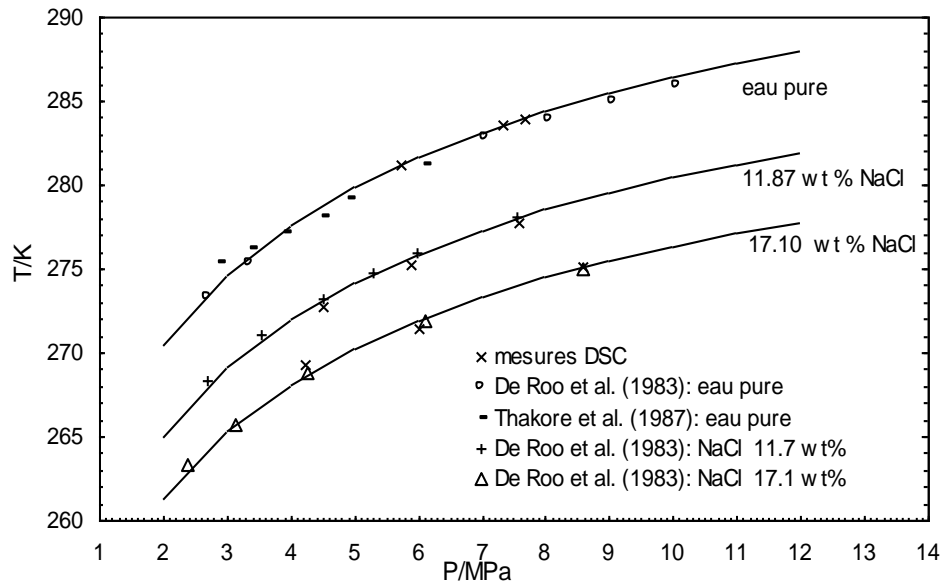


Figure 8 : mesure par DSC sous pression contrôlée des points d'équilibre {H + L + V} des hydrates de méthane dans l'eau pure et deux solutions de NaCl. Comparaison avec les données de la littérature.

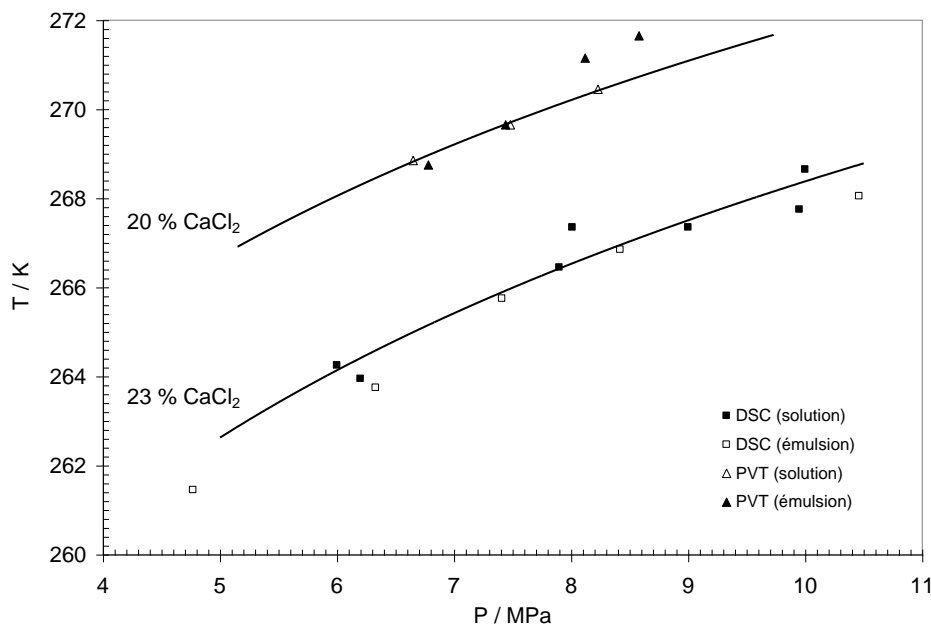


Figure 9 : points d'équilibre {H + L + V} des hydrates de méthane dans deux solutions de  $\text{CaCl}_2$  en milieu continue et en émulsion eau-dans huile. Mesures par DSC sous pression contrôlée (mesures ENSTA) et en cellule PVT (mesures IFP).



### 3.4. Modélisation des équilibres des hydrates de gaz

#### Structure des hydrates de gaz

De nombreux gaz sont susceptibles de former des hydrates, qui se classent en trois variétés : la structure I, la structure II, la structure H (Figure 10). La maille élémentaire de la structure I est un cube centré de 12 Å de paramètre, composé de deux petites cavités à 12 faces pentagonales ( $5^{12}$ ) et six grandes cavités à 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales ( $5^{12}6^2$ ). Elle renferme 46 molécules d'eau et peut accueillir 8 molécules de petite taille :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ... La maille élémentaire de la structure II est un cube de type diamant, de paramètre 17,3 Å, constitué de seize petites cavités ( $5^{12}$ ) et huit grandes cavités à 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales ( $5^{12}6^4$ ). Elle comprend 136 molécules d'eau et peut accueillir 24 molécules hôtes, dont 16 de même taille que celles de la structure I, et 8 de taille supérieure :  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ , THF... La structure H enfin est stabilisée par des molécules encore plus lourdes.

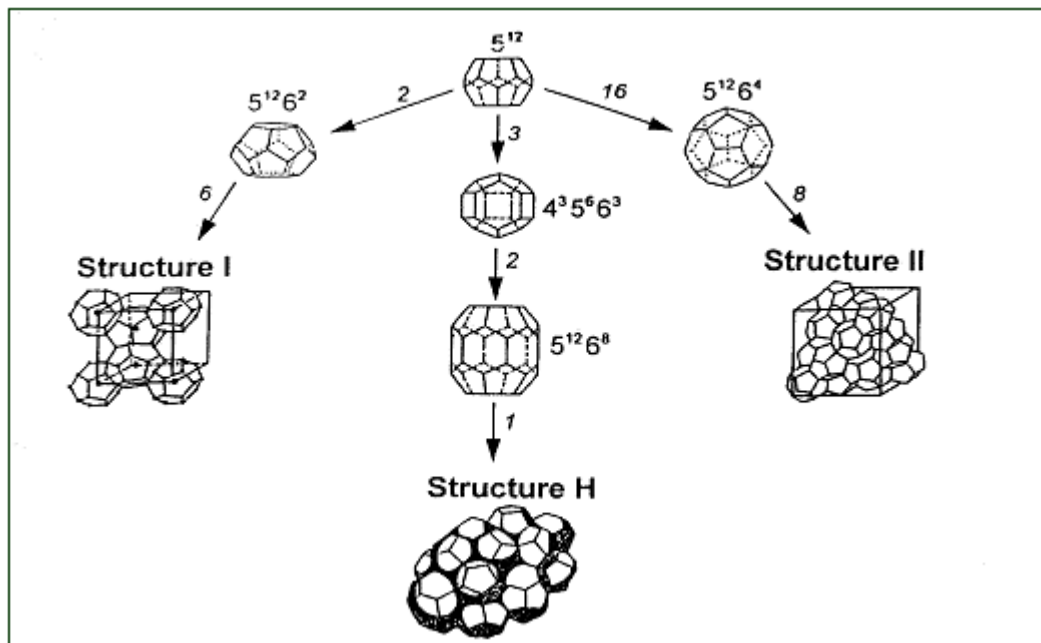


Figure 10 : géométrie des 3 structures de clathrates (d'après Sloan 1990)

#### Expression des conditions d'équilibre

Le modèle retenu est très classique, et sa mise en œuvre a été décrite en détails dans plusieurs thèses du Laboratoire (Vinh 2001, Kharrat 2004). Le calcul repose sur le critère d'égalité des potentiels chimiques des constituants de l'hydrate dans les trois phases en équilibre. Dans le cas général d'un mélange de gaz, ce critère peut s'exprimer par l'égalité des fugacités de chaque molécule gazeuse  $K$  dans les phases hydrate ( $H$ ), liquide ( $L$ ) et vapeur ( $V$ ) :

$$f_K^V = f_K^L = f_K^H \text{ pour } K = 1, \dots, N_h \quad (9)$$

Comme la solubilité des constituants du gaz naturel dans l'eau est faible, on exploite uniquement l'égalité du premier et du troisième terme de l'équation précédente :

$$f_K^V = f_K^H \text{ pour } K = 1, \dots, N_h \quad (10)$$

En ce qui concerne l'eau, si l'hydrate est en équilibre avec une phase liquide, on peut écrire :

$$\mu_w^H = \mu_w^L \quad (11)$$

Expression qui peut être réécrite par référence avec une phase hypothétique  $\beta$  constituée d'hydrate vide :

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_w^{\beta-L} \quad (12)$$

Les développements thermodynamiques qui permettent d'explicitier les deux termes de l'équation ci-dessus sont présentés dans les sections suivantes.

#### *Le modèle de van der Waals et Platteeuw*

Le premier terme de l'égalité (12) est évalué grâce au modèle de Van der Waals et Platteeuw (1959), qui résulte d'une analogie avec le modèle d'adsorption des gaz de Langmuir. Ce modèle suppose les quatre hypothèses suivantes :

1. La contribution en énergie libre du réseau de molécules d'eau est indépendante de l'occupation ou non des cavités et du type de molécule de gaz. Ceci justifie l'utilisation de la phase  $\beta$  (hydrate vide de gaz) comme phase de référence.
2. Chaque cavité contient au plus une molécule de gaz.
3. Il n'y a pas d'interaction entre deux molécules de gaz dans l'hydrate.
4. Les interactions entre une molécule de gaz et les cavités peuvent être calculées par un potentiel intermoléculaire de symétrie sphérique.

Le modèle fournit une expression du potentiel chimique  $\Delta\mu_w^{\beta-H}$  de l'eau dans la phase hydrate par référence à la phase  $\beta$ , soit :

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_K Y_{K_i} \right) \quad (13)$$

Dans cette équation, l'indice  $i$  désigne les différentes cavités qui composent la structure hydrate,  $K$  les différents gaz susceptibles d'occuper chaque cavité,  $v_i$  le nombre de cavités de type  $i$  par molécule d'eau dans une maille élémentaire d'hydrate (cf. Tableau 5) et  $Y_{K_i}$  le taux d'occupation des cavités de type  $i$  par le gaz  $K$ . Ce taux d'occupation est corrélé à l'aide de l'expression de Langmuir :

$$Y_{K_i} = \frac{C_{K_i} f_K}{1 + \sum_K C_{K_i} f_K} \quad (14)$$

Où  $f_K$  est la fugacité du gaz  $K$ , indifféremment dans les phases  $H$  ou  $V$  en raison du critère d'équilibre (10);  $C_{K_i}$  est la constante de Langmuir à la température  $T$  du système. Cette équation rend compte du remplissage partiel des cavités. Le taux global d'occupation des cavités de type  $i$ , qui s'obtient par sommation des  $Y_{K_i}$  sur toutes les molécules de gaz  $K$  pouvant s'insérer dans ce type de cavités, soit :

$$\sum_K Y_{K_i} = \frac{\sum_K C_{K_i} f_K}{1 + \sum_K C_{K_i} f_K} \quad (15)$$

est toujours inférieur à l'unité. Théoriquement, il faudrait une pression infinie pour remplir à 100% les cavités de type  $i$ . D'autre part, l'équation (13) montre qu'une augmentation de l'occupation globale des cavités de type  $i$  abaisse le potentiel chimique de l'eau en phase  $H$ , et rend donc l'hydrate plus stable.

	Structure I		Structure II	
	Petite cavité	Grande cavité	Petite cavité	Grande cavité
Nombre de H <sub>2</sub> O par cellule unitaire	46		136	
Type de cavité	Petite cavité	Grande cavité	Petite cavité	Grande cavité
Nombre de cavités par cellule unitaire	2	6	16	8
$v_i$	2/46	6/46	16/136	8/136
Diamètre de cavité en Å	7,95	8,60	7,82	9,46
Nombre de coordination	20	24	20	28

Tableau 5 : propriétés structurales de la phase  $\beta$  de l'hydrate vide adoptées par Parrish et Prausnitz (1972). Données d'après (von Stackelberg et Müller 1954).

### Constantes de Langmuir

La constante de Langmuir peut se mettre sous la forme de l'intégrale suivante :

$$C_{K_i} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i} \exp\left(\frac{-\omega_{K_i}(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (16)$$

$\omega_{K_i}$  est un potentiel de symétrie sphérique qui correspond à l'interaction gaz-eau. Parrish et Prausnitz (1972), puis Munck et col. (1988), ont proposé de remplacer l'expression (16) par une corrélation empirique à deux paramètres en fonction de la température :

$$C_{K_i} = \frac{A_{K_i}}{T} \exp\left(\frac{B_{K_i}}{T}\right) \quad (17)$$

Nous avons utilisé cette expression, avec les valeurs obtenues par les mêmes auteurs pour les constantes  $A$  et  $B$  de l'hydrate de méthane de structure I, rassemblées dans le Tableau 6.

Paramètre	Petite cavité (5 <sup>12</sup> )	Grande cavité (5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> )
$A_{Ki} / (\text{K} \cdot \text{MPa}^{-1})$	$3,6759 \cdot 10^{-2} (*)$	$1,8136 \cdot 10^{-1} (*)$
$B_{Ki} / (\text{K})$	2708,8	2737,9

(\*) Les constantes initiales de Parrish et Prausnitz exprimées en  $\text{K} \cdot \text{atm}^{-1}$  ont été converties en  $\text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$

Tableau 6 : Paramètres A et B pour le calcul des constantes de Langmuir du méthane pour T entre 260 et 300 K d'après (Parrish et Prausnitz 1972).

### Développement de $\Delta\mu_w^{\beta-L}$

En prenant l'eau pure comme état de référence, le potentiel chimique de l'eau en phase liquide s'exprime à l'aide de l'équation suivante :

$$\mu_w^L(T, P, x) = \mu_w(T, P, x = 0) + RT \ln(a_w(T, P, x)) \quad (18)$$

avec  $\mu_w(T, P, x = 0)$  : potentiel chimique de l'eau pure dans les conditions  $P$  et  $T$ .  $a_w(T, P, x)$  : activité de l'eau dans la solution, l'eau pure constituant l'état de référence. La différence de potentiel  $\Delta\mu_w^{\beta-L}$  peut alors se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta\mu_w^{\beta-L}(T, P, x) &= \mu_w^\beta - (\mu_w(T, P, x = 0) + RT \ln(a_w)) \\ &= \Delta\mu_w^{\beta-L}(T, P, x = 0) - RT \ln(a_w) \end{aligned} \quad (19)$$

$\Delta\mu_w^{\beta-L}(T, P, x = 0)$  représentant l'écart de potentiel chimique de l'eau entre l'hydrate vide et l'eau pure, ne dépend que de la pression et de la température. Nous pouvons différencier ce terme :

$$d\left(\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}}{RT}\right) = -\frac{\Delta h_w^{\beta-L}}{RT^2} dT + \frac{\Delta v_w^{\beta-L}}{RT} dP \quad (20)$$

où  $\Delta h_w^{\beta-L}$  et  $\Delta v_w^{\beta-L}$  sont les écarts d'enthalpies et de volumes molaires entre l'eau pure et la phase  $\beta$ . Selon la démarche utilisée par Holder et col. (1988), on intègre l'équation (20) entre un état de référence caractérisé par la température  $T_0 = 273,15$  K et la pression  $P_0$  : pression de dissociation de l'hydrate de référence à la température  $T_0$  ( $P_0 = 0$ ), et le point d'équilibre  $(T, P)$  :

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}(T, P, x = 0)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}(T_0, P_0, x = 0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-L}}{RT} dP \quad (21)$$

L'équation ci-dessus est aisément transposable pour évaluer  $\Delta\mu_w^{\beta-G}$ , si l'eau est à l'état de glace : il suffit d'ajouter aux termes  $\Delta v_w^{\beta-L}$  et  $\Delta h_w^{\beta-L}$ , respectivement les variations molaires de volume  $\Delta v_{fus}$  et d'enthalpie  $\Delta h_{fus}$ , qui accompagnent la fusion de la glace.

On nomme par la suite  $\Delta\mu_0$  l'écart de potentiel chimique entre l'eau pure et l'hydrate vide dans les conditions  $(T_0, P_0)$ . On admettra que la différence de volume molaire entre

l'hydrate vide et l'eau pure est constante. D'autre part, les variations d'enthalpie molaire en fonction de la température peuvent être exprimées comme suit :

$$\Delta h_w^{\beta-L}(T) = \Delta h_0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{pw}^{\beta-L}(T) dT \quad (22)$$

$$\Delta h_w^{\beta-G}(T) = \underbrace{\Delta h_0 + \Delta h_{fus}}_{\Delta h_0^{\beta-G}} + \int_{T_0}^T \Delta C_{pw}^{\beta-G}(T) dT \quad (23)$$

où  $\Delta C_{pw} = C_p^\beta - C_p^{LouG}$  est la différence de capacité calorifique entre la phase  $\beta$  et l'eau, et peut être décrite par une expression du type  $a + b \cdot (T - T_0)$ . Les paramètres  $\Delta\mu_0$ ,  $\Delta h_0$ ,  $\Delta v$ ,  $a$  et  $b$  adoptés par Parrish et Prausnitz sont rapportés dans le Tableau 7.

		Structure I		Structure II	
	Unité	$\beta - L$	$\beta - G$	$\beta - L$	$\beta - G$
$\Delta\mu_0$	J.mol <sup>-1</sup>	1264	1264	883,4	883,4
$\Delta h_0$	J.mol <sup>-1</sup>	-4860,0	1150,6	-5202,5	808,1
$\Delta v$	10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol	4,6	3,0	5,0	3,4
$a$	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	-38,13	0	-	-
$b$	J.mol <sup>-1</sup>	0,141	0	-	-

Tableau 7 : Propriétés thermodynamiques de l'eau liquide et de la glace par rapport à l'hydrate vide, dans les conditions de référence ( $T_0 = 273,15$  K,  $P_0 = 0$ ).

Si l'hydrate est en équilibre avec une phase liquide, les équations (19), (21) et (22) conduisent à l'expression suivante de la différence de potentiel chimique de l'eau entre les phases  $\beta$  et  $L$  :

$$\Delta\mu^{\beta-L} = \Delta\mu_0 \frac{T}{T_0} + \Delta v^{\beta-L} P + \frac{b}{2} T(T_0 - T) + (a - bT_0) T \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + \left(\Delta h_0^{\beta-L} - aT_0 + 0.5bT_0^2\right) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - RT \ln(a_w) \quad (24)$$

S'il est en équilibre avec la glace,  $\Delta\mu^{\beta-G}$  s'obtient en remplaçant dans l'équation (24), l'exposant  $L$  par  $G$ , et  $a_w$  par 1 (comme il s'agit de l'eau pure).

Les deux termes de la relation d'équilibre (12) étant explicités, on obtient pour l'hydrate de méthane en présence d'un liquide  $L$  :

$$\Delta\mu_0 \frac{T}{T_0} + \Delta v^{\beta-L} P + \frac{b}{2} T(T_0 - T) + (a - bT_0) T \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + \left(\Delta h_0^{\beta-L} - aT_0 + 0,5bT_0^2\right) \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - RT \sum_i v_i \ln\left(1 + \sum_K C_{K,i} f_K\right) - RT \ln a_w = 0 \quad (25)$$

Si l'hydrate est en équilibre avec la glace  $G$ , l'équation s'écrit :

$$\Delta\mu_0 \frac{T}{T_0} + \Delta v^{\beta-G} P + \frac{b}{2} T(T_0 - T) + (a - bT_0) T \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) +$$

$$\left(\Delta h_0^{\beta-G} - aT_0 + 0,5bT_0^2\right) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - RT \sum_i \nu_i \ln\left(1 + \sum_K C_{K,i} f_K\right) = 0 \quad (26)$$

La résolution de l'équation (25), requiert un modèle thermodynamique en solution capable de prédire l'activité de l'eau  $a_w$  en fonction des paramètres  $P$ ,  $T$  et de la composition  $x$ . Le modèle de Pitzer (Pitzer et Mayorga 1973, Bradley et Pitzer 1979, Phutela et Pitzer 1987) est très connu dans le domaine de la thermodynamique des solutions d'électrolytes. Il est fondé sur une expression du coefficient osmotique  $\phi$ , qui donne accès à l'activité de l'eau par la relation :

$$a_w = \exp\left(\frac{-m M_w \phi}{1000}\right) \quad (27)$$

où  $m$  représente la molalité du soluté en mole par kg de solvant, et  $M_w = 18,01 \text{ g.mol}^{-1}$  la masse molaire de l'eau. Quand on utilise ce modèle dans le cadre des équilibres des hydrates de gaz, on suppose implicitement que la présence du gaz dans la solution peut être négligée. Cette hypothèse est justifiée par la très faible solubilité des hydrocarbures dans les phases aqueuses. Les paramètres du modèle ont été corrélés par Silvester et Pitzer (1977) pour NaCl, et par Phutela et Pitzer (1987) pour CaCl<sub>2</sub>.

#### *Validité du modèle pour une phase aqueuse en émulsion*

Les travaux de la thèse de Mamdouh Kharrat (**Kharrat et Dalmazzone 2003**) ont permis de préciser les conditions de la validité du modèle dans le cas des fluides de forage étudiés dans ce travail, où la phase aqueuse est sous forme de fines gouttelettes dispersées dans une huile. Dans ce cas il faut ajouter une égalité à la condition générale d'équilibre (8), qui devient alors :

$$f_K^V = f_K^L = f_K^H = f_K^O \text{ pour } K = 1, \dots, N_h \quad (28)$$

L'indice  $O$  représente ici la phase huile. On admet comme hypothèses que les constituants de la phase aqueuse et de l'huile sont totalement non miscibles, et que le gaz est très peu soluble dans l'eau. Seules deux des égalités (28) sont considérées :

$$\left. \begin{array}{l} f_K^V = f_K^O \\ f_K^H = f_K^O \end{array} \right\} \Rightarrow f_K^H = f_K^V \text{ pour } K = 1, \dots, N_h \quad (29)$$

Ces égalités expriment simplement le fait que l'hydrate est en équilibre avec la phase huile, elle-même en équilibre avec le mélange de gaz en phase vapeur. On retrouve alors la même expression de la condition d'équilibre relative au gaz que dans la relation (10). De même, la relation (12) reste valable pour exprimer la condition d'équilibre relative à l'eau. On admet ici implicitement que l'effet de tension de surface à l'interface courbe eau / huile peut être

négligé, hypothèse qui reste raisonnable pour des gouttelettes de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Dans ces conditions, l'expression des critères d'équilibre est la même en émulsion qu'en phase aqueuse continue. Dans le cas d'un gaz pur, le modèle peut alors être transposé aux équilibres d'hydrates en émulsion eau-dans-huile sans adaptation particulière ; c'est ce que confirment les résultats expérimentaux obtenus par DSC sous pression contrôlée sur l'hydrate de méthane (Figure 9). Pour un mélange de gaz en revanche, il faudrait tenir compte des différences de solubilité des gaz dans l'huile qui, en réacteur fermé, entraînent une modification de la composition de la phase vapeur.

#### *Diagrammes de phases ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{Sel}$ )*

On a représenté les enveloppes de phase de l'hydrate de méthane dans les solutions d'inhibiteurs thermodynamiques couramment employés dans les fluides de forage par des diagrammes tels que ceux de la Figure 10 (Dalmazzone et al. 2004). Il s'agit de projections en deux dimensions des diagrammes ternaires ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Sel}$ ), réalisées à partir des diagrammes binaires ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Sel}$ ) et des points d'équilibre  $\{\text{H}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$  calculés à différentes pressions. Les isobares  $\{\text{H}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$  sont elles-mêmes délimitées par la courbe de congélation :  $\{\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$ , et par la courbe de saturation du sel :  $\{\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$  ou  $\{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$ .

Les intersections entre courbes d'équilibres triphasiques définissent autant de points d'équilibre à quatre phases, représentés sur la Figure 11 par des carrés. Chacun de ces points représente un équilibre monovariant en vertu de la règle des phases de Gibbs, ce qui signifie qu'à pression fixée, la température d'équilibre est elle-même invariante tant que les quatre phases coexistent. En particulier, l'intersection d'une isobare  $\{\text{H}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$  avec la courbe de saturation du sel définit un eutectique  $\{\text{H}(\text{s}) + \text{Sel}(\text{s}) + \text{L} + \text{V}\}$ , qui se retrouve sur les thermogrammes sous la forme d'un pic caractéristique (Figure 12). Les pressions, températures et compositions de ces invariants peuvent se calculer par le modèle, et on a vérifié le très bon accord entre les températures mesurées et calculées. La modélisation, corroborée par l'expérience, a ainsi permis l'étude complète des ternaires ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{CaCl}_2$ ) et ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{NaCl}$ ) à toute pression jusqu'à 12 MPa (Dalmazzone et al. 2004). On en trouvera deux exemples sur la Figure 13. Ces résultats servent à mieux définir les conditions d'usage des sels en tant qu'inhibiteurs d'hydrates dans les fluides de forage.

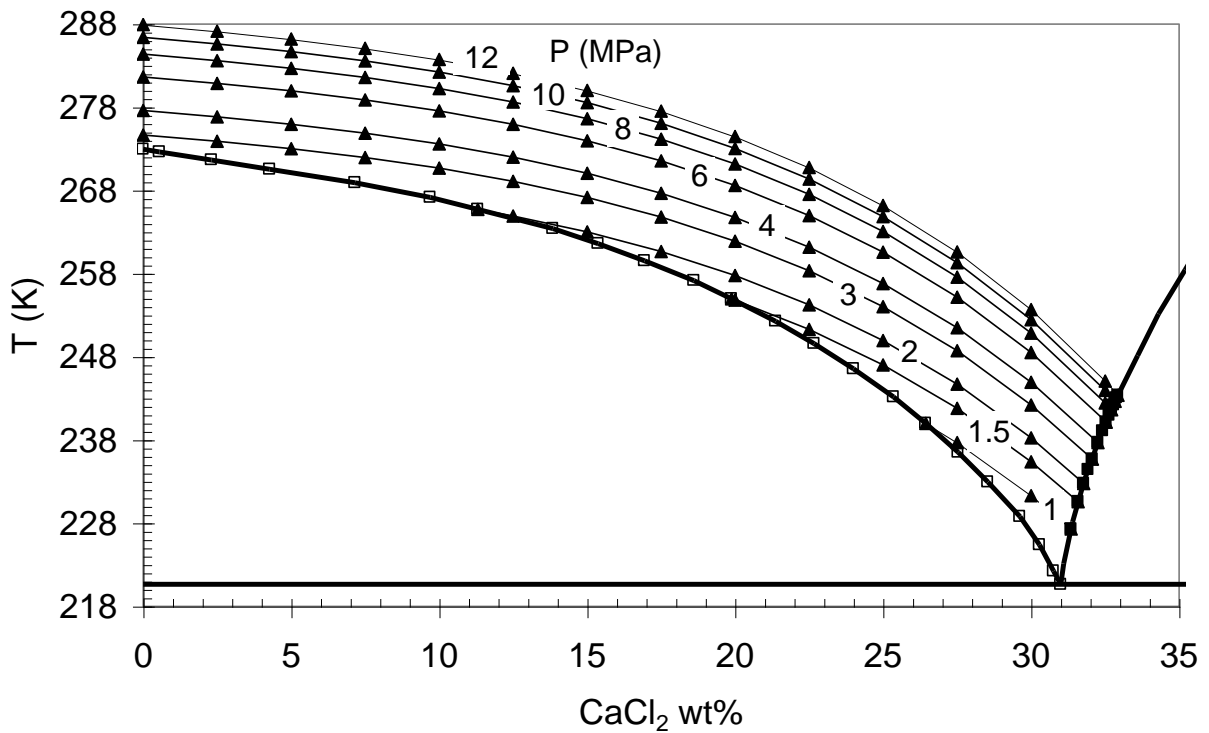
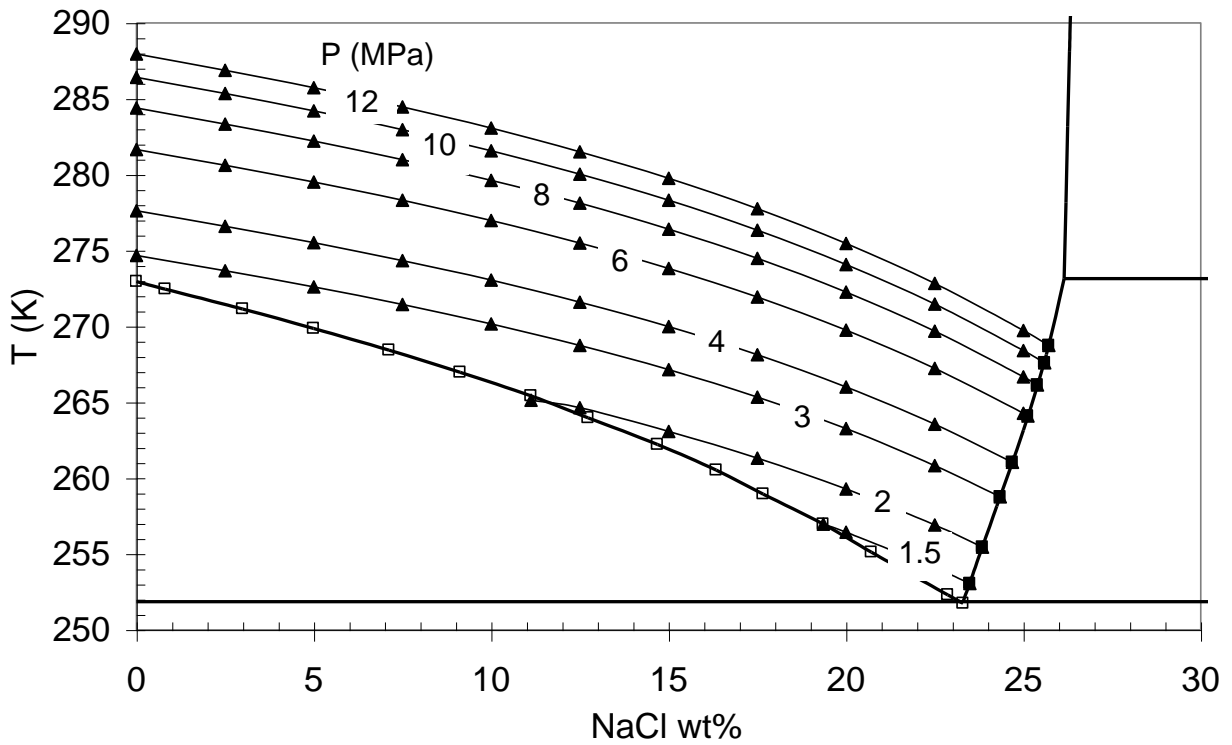


Figure 11 : courbes d'équilibre  $\{H(s) + L + V\}$  de l'hydrate de méthane (triangles : points de modélisation) en présence de chlorure de sodium (haut) et de chlorure de calcium (bas) en fonction de la concentration à différentes pressions. Les lignes en traits gras représentent le lieu des équilibres  $\{H_2O(s) + H(s) + L + V\}$  (carrés vides) et  $\{CaCl_2 \cdot 6H_2O(s) + H(s) + L + V\}$  en bas, ou  $\{NaCl \cdot 2H_2O(s) + H(s) + L + V\}$  en haut (carrés pleins).



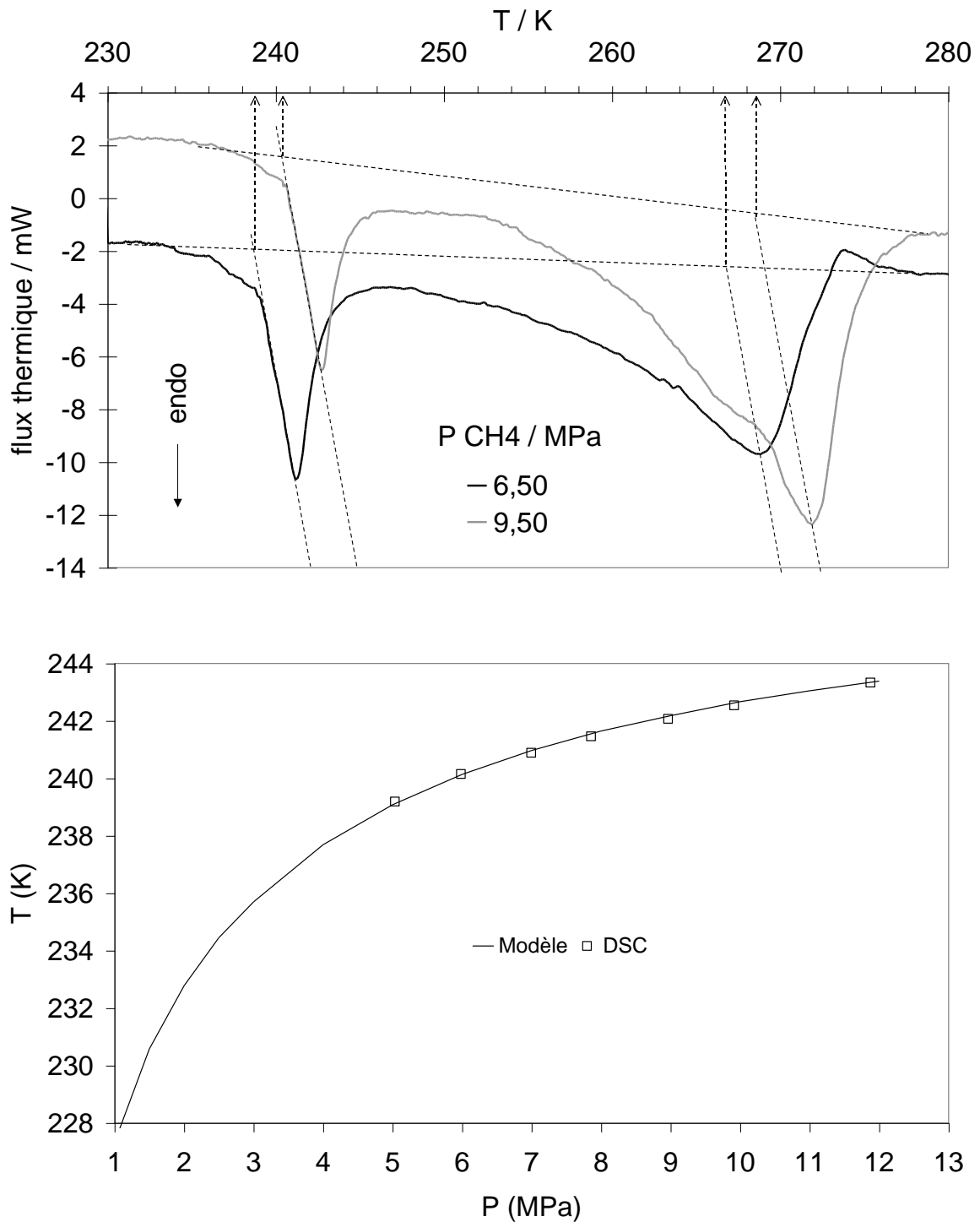


Figure 12 : Haut : thermogrammes montrant la température de fusion eutectique  $\{H(s) + CaCl_2 \cdot 6H_2O(s) + L + V\}$  sous deux pressions de méthane. Bas : coordonnées  $(p, T)$  calculées et mesurées pour l'eutectique  $\{H(s) + CaCl_2 \cdot 6H_2O(s) + L + V\}$ .

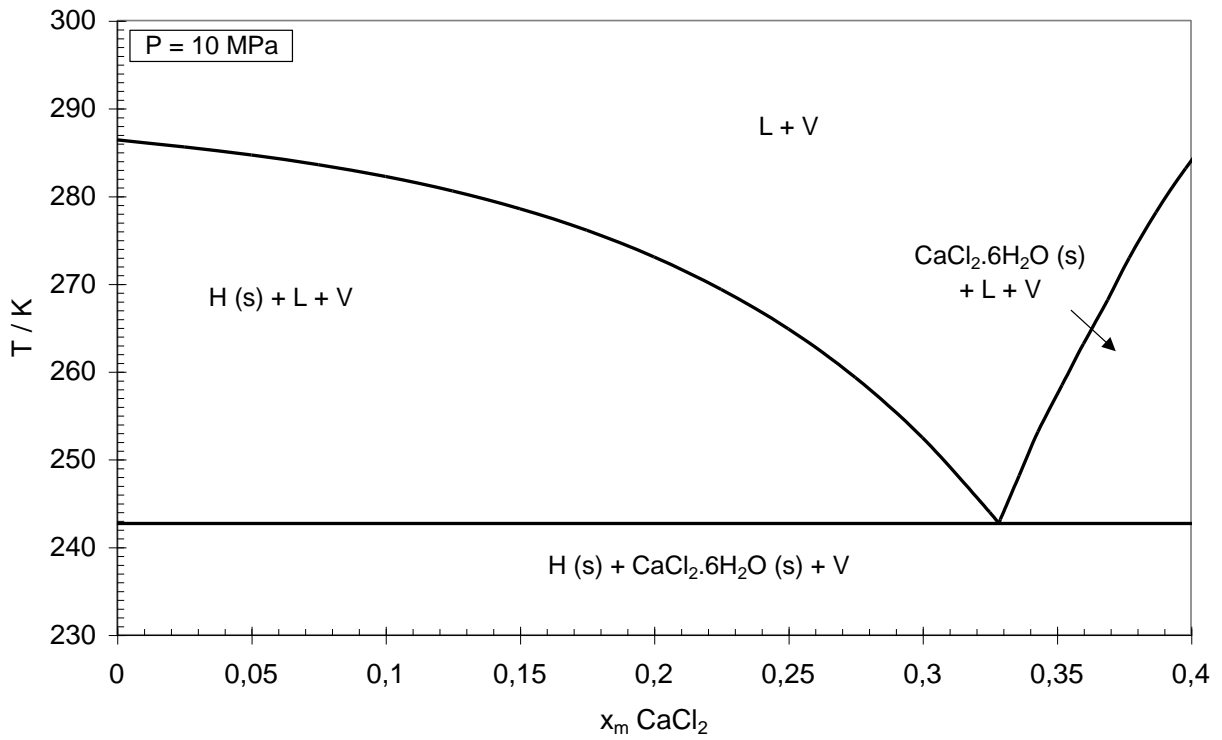
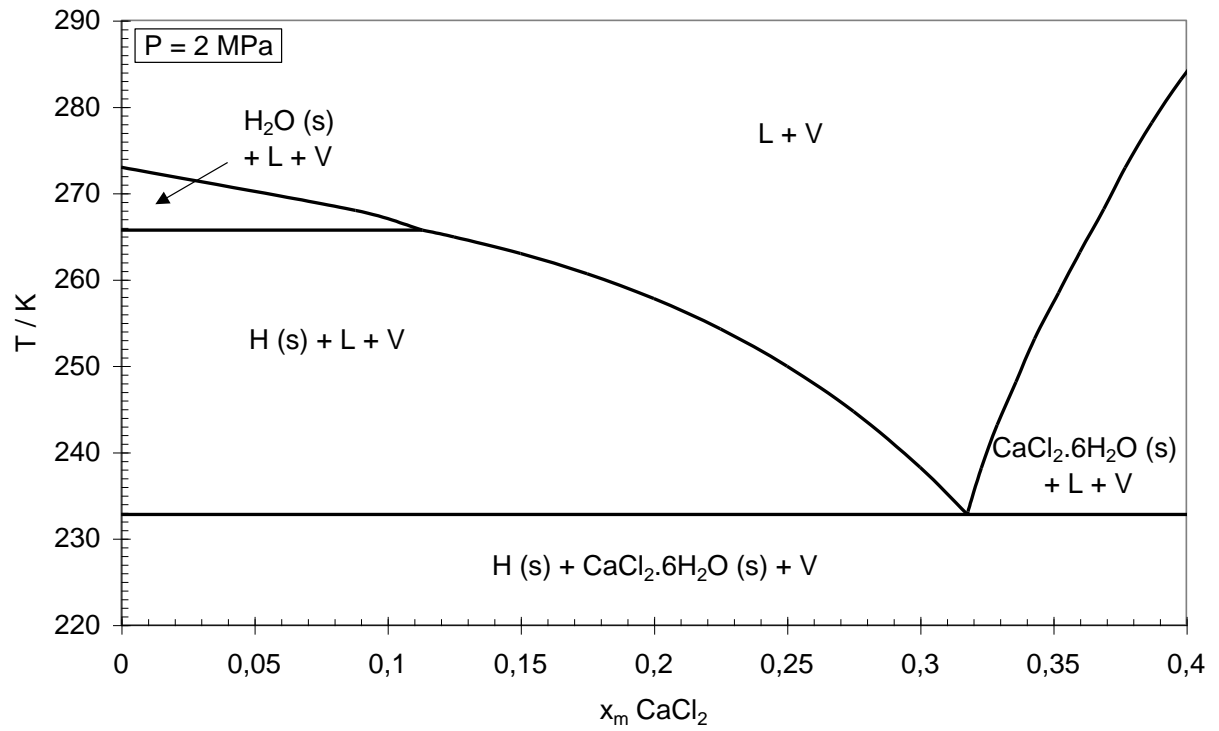


Figure 13 : Diagramme de phases du ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4 - \text{CaCl}_2$  sous deux pressions de méthane : 2 MPa (haut) et 10 MPa (bas).

### 3.5. Stabilité des fluides de forage

L'une des conséquences redoutées de la formation d'hydrates dans les fluides de forage est la perte des propriétés rhéologiques du fluide, qui conditionnent son aptitude à jouer son rôle complexe. La stabilité de l'émulsion eau-dans-huile qui compose la base liquide du fluide est primordiale pour une bonne conservation de ces propriétés au cours du temps et des cycles de service. La DSC permet de mettre en évidence très simplement la rupture d'une émulsion, grâce à un thermogramme de cristallisation enregistré lors d'un refroidissement à vitesse constante. Cette possibilité a été mise à profit pour étudier de nouvelles formulations de fluides de forage off shore (Audibert et al. 2004).

Les bases théoriques de l'application de la DSC à l'étude qualitative de la granulométrie des émulsions eau-dans-huile ont été décrites dans (Dalmazzone et Clause 2000). Selon le modèle de nucléation-croissance cristalline, le déclenchement de la cristallisation d'un échantillon liquide suppose l'apparition de germes solides de rayon supérieur à un rayon critique, appelés nucléi. La vitesse de nucléation  $J$  exprime le nombre de germes de rayon supérieur ou égal au rayon critique formés par unité de temps et de volume. Elle est donnée par :

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT}\right) \quad (30)$$

où  $A$  est fonction, entre autre, de la viscosité du milieu, et  $\Delta\Phi$  représente l'énergie de formation du nucleus, donnée par :

$$\Delta\Phi = \frac{4}{3} \pi \sigma r^2 \quad (31)$$

$\sigma$  représente la tension interfaciale entre la solution et le solide en formation, et  $r$  le rayon du nucleus. Dans une émulsion eau-dans-huile soumise à un refroidissement à la vitesse constante  $\dot{T}$  ( $\dot{T} < 0$ ), chaque gouttelette d'eau est un échantillon isolé qui cristallise à une température propre. Soit  $N$  le nombre de gouttes solidifiées à la température  $T$ , et  $N_0$  le nombre initial de gouttes dans l'échantillon. Si on retient les hypothèses qu'un seul nucleus suffit à provoquer la cristallisation d'une goutte, et que toutes les gouttes ont le même volume  $V$ , on peut exprimer le nombre de gouttes solidifiées durant un refroidissement de  $T$  à  $T - dT$  par :

$$dN = J(N_0 - N)Vdt = -J(N_0 - N)V\left(\frac{1}{\dot{T}}\right)dT \quad (32)$$

On voit que, à une température donnée, la probabilité de cristallisation des gouttelettes dans un échantillon d'émulsion est d'autant plus grande que le volume des gouttes est grand. D'autre part, la vitesse de nucléation étant d'autant plus élevée que la température est basse en vertu de la relation (30), la probabilité de cristallisation augmente avec le refroidissement. Dans le cas d'une émulsion réelle, de granulométrie plus ou moins dispersée, les effets de volume et de température joueront, au cours d'un refroidissement continu, un rôle inverse : la cristallisation des plus grosses gouttes interviendra à des températures proches de l'équilibre, tandis que celle des gouttelettes les plus fines nécessitera un sous-refroidissement très important. Le signal thermique enregistré lors de la cristallisation donne alors une bonne

représentation de la granulométrie de l'émulsion. La figure 14 montre le pic de cristallisation de la glace sous pression atmosphérique dans une boue de forage à l'huile. On notera la finesse et la régularité du pic, preuves d'une distribution monodisperse. La température plus probable de cristallisation est de 212 K environ. La température d'équilibre compte tenu de la salinité étant voisine de 248 K, le degré de sous-refroidissement médian est de 36 K.

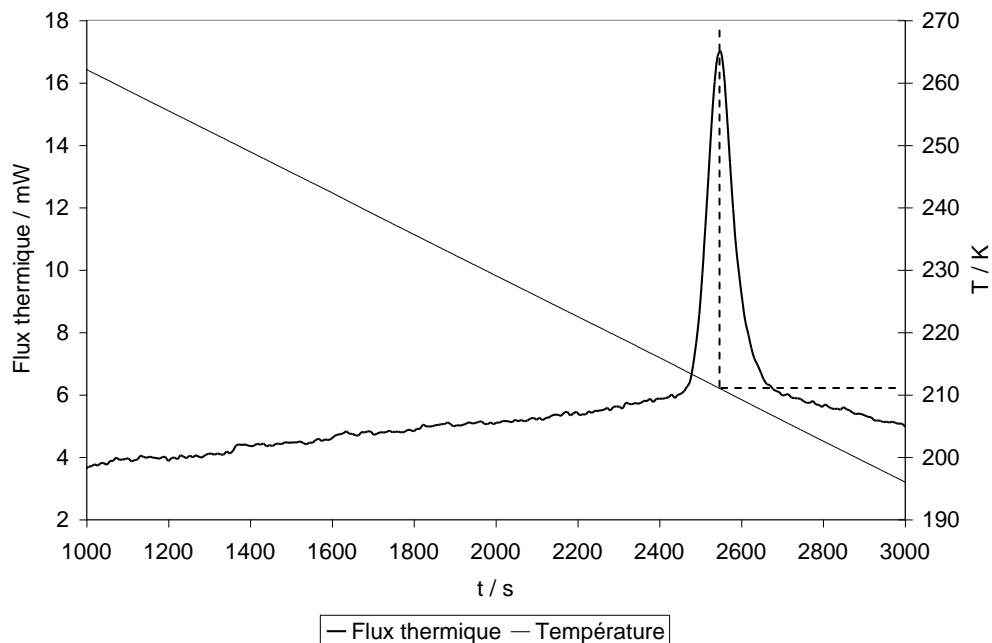


Figure 14 : thermogramme au refroidissement (-2 K/min) d'une boue de forage sous pression atmosphérique. L'allure du pic de cristallisation de la glace est caractéristique d'une émulsion régulière et stable.

Dans une émulsion instable, les gouttelettes coalescent pour former des gouttes plus grosses, qui finissent par se rassembler en un volume macroscopique. La Figure 15 montre le thermogramme de refroidissement d'une émulsion préparée à partir d'une solution de chlorure de sodium. On distingue un premier pic dont la forme est caractéristique d'une cristallisation d'eau volumique. Dans ce cas en effet, la cristallisation une fois initiée, se propage instantanément à l'ensemble du volume. L'intégralité de l'énergie de cristallisation est libérée en un temps très court, et le pic présente un front pratiquement vertical. Le faible sous-refroidissement et l'aire importante du pic sont des signes que l'eau solidifiée représente un volume important. On en déduit qu'une grande partie des gouttelettes a coalescé. Un deuxième pic, très petit et à température plus basse, indique la congélation d'un deuxième volume d'eau, très inférieur au premier. Le dernier pic, de forme grossièrement gaussienne, peut être attribué à la cristallisation de la fraction d'eau restée en émulsion.

On observe généralement que les fluides de forage sont des systèmes stables sur des périodes dépassant plusieurs mois, et qui résistent également très bien à des cycles thermiques d'amplitude extrême. A l'inverse, les émulsions de laboratoire présentent des signes de coalescence visibles à l'œil et détectables par DSC après quelques jours. Cependant, lorsque l'on soumet un fluide de forage à des cycles de formation puis de dissociation d'hydrate de gaz, l'émulsion peut perdre rapidement sa stabilité. La Figure 16 montre les thermogrammes

de refroidissement d'un fluide à base d'huile sous pression de méthane. Lors du premier cycle la cristallisation est représentative d'une émulsion stable. Après dissociation de l'hydrate formé, un deuxième cycle a été appliqué dans les mêmes conditions. On constate alors qu'une petite partie de l'émulsion a coalescé. La poursuite des cycles de formation – dissociation ne ferait dans ce cas qu'aggraver la rupture de l'émulsion. Nos études ont permis notamment de valider de nouvelles formulations faisant intervenir des systèmes émulsifiants plus performants pour le forage dans des conditions où la formation d'hydrate peut être redoutée.

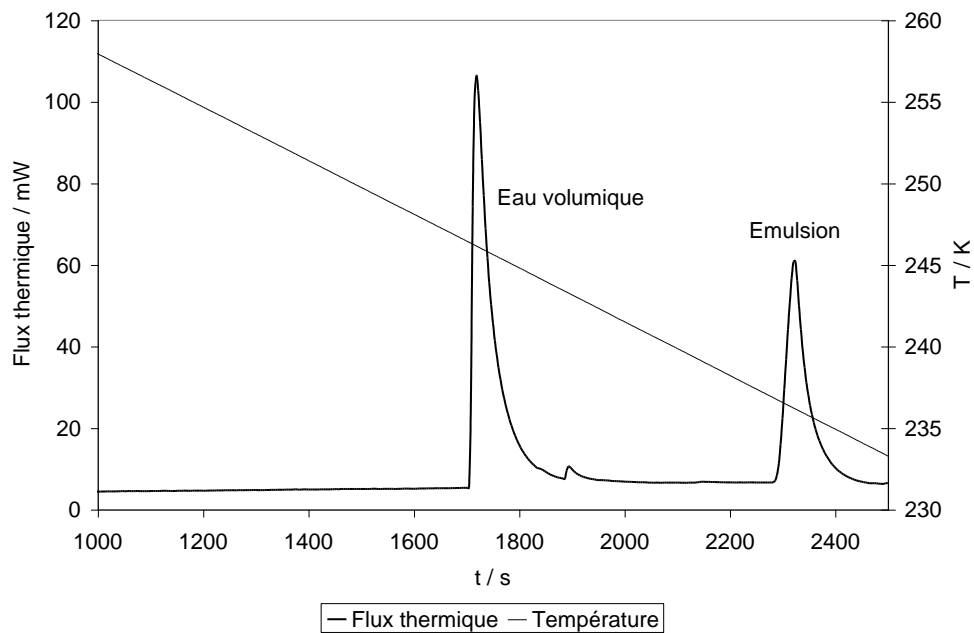


Figure 15 : thermogramme au refroidissement (-1 K/min) d'une émulsion instable. Les pics multiples de cristallisation prouvent la coalescence partielle de la phase aqueuse.

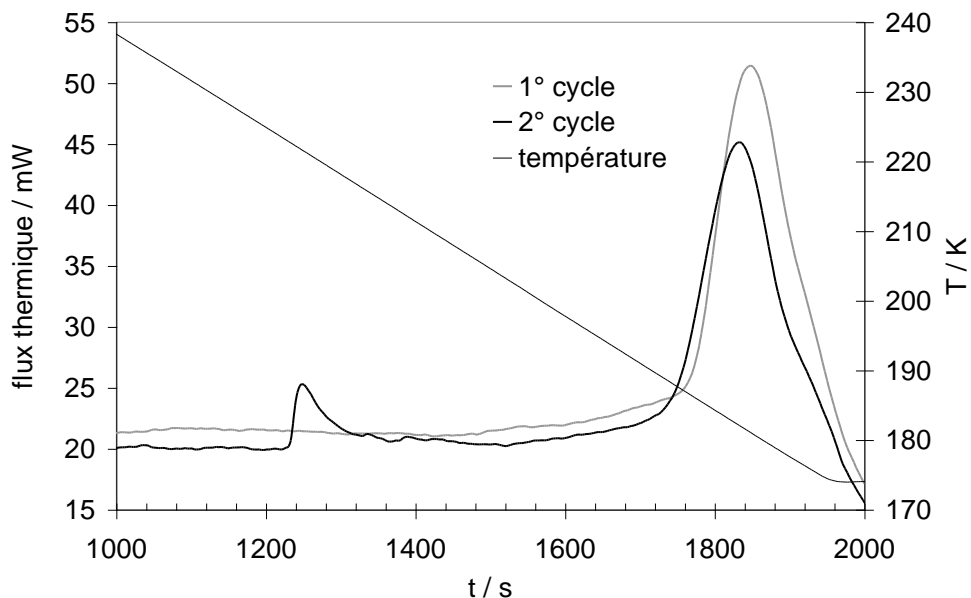


Figure 16 : thermogrammes de formation d'hydrate de méthane dans un fluide de forage. 1<sup>er</sup> cycle : cristallisation en émulsion stable. 2<sup>ème</sup> cycle : une partie de l'émulsion a coalescé.

## 4. Cinétique de formation des hydrates de gaz dans les fluides de forage

### 4.1. Contexte

S'il doit y avoir formation d'hydrate dans un fluide de forage, cela ne peut avoir lieu que pendant un arrêt de la circulation du fluide. Il faut en effet que celui-ci ait le temps de refroidir suffisamment pour que les conditions de formation soient réunies ; il faut ensuite que le processus de formation se poursuive jusqu'à un taux de conversion suffisant pour que le phénomène présente un réel danger. L'enjeu, du point de vue industriel, est donc tout autant lié à la cinétique de formation qu'aux conditions thermodynamiques de cette formation. A la suite de l'étude précédente sur les aspects thermodynamiques, il est apparu que la technique de DSC haute pression dont nous avons acquis la maîtrise pouvait tout aussi bien s'appliquer aux études cinétiques. Une thèse sur l'étude de la cinétique de formation des hydrates de gaz dans en émulsion par DSC haute pression a donc débuté en septembre 2003, avec les mêmes partenaires (UTC – IFP). Les résultats de ces travaux ont été publiés récemment (Dalmazzone et al. 2005, **Dalmazzone et al. 2006 b**).

### 4.2. Mesures

L'appareil utilisé est un  $\mu$ DSC VII de marque SETARAM équipé des cellules 400 bar spécialement développées pour l'analyse des hydrates sur champ à la suite de nos travaux sur le DSC111. Elles sont alimentées en méthane par une pompe seringue et permettent de simuler les conditions régnant en fond d'océan jusqu'à 4000 m de profondeur. On a pris le parti dans ce travail d'étudier principalement le comportement de fluides de forage réels, et non pas de systèmes simplifiés. Bien que l'étude d'émulsion de laboratoire ait pu paraître plus simple à première vue, l'expérience a montré que les fluides de forage sont beaucoup plus stables vis-à-vis de la formation d'hydrate ou des cycles thermiques. De plus, ce choix nous assure des résultats plus représentatifs de la réalité industrielle. La composition de certains des fluides étudiés est donnée dans les Tableaux 8 et 9. Elle diffère notamment par la teneur en inhibiteur de formation d'hydrate ( $\text{CaCl}_2$ ) dans la phase aqueuse.

Phase	Composé	Quantité
Emulsion	Huile	800 ml (642 g)
	Solution de $\text{CaCl}_2$	200 ml
	Emulsifiant	13,48 g
Solides	Chaux	2,60 g
	Argile	11,30 g
	Réducteur de filtrat	19,26 g
	Agent d'ajustement de la densité	385,00 g
	Agent mouillant	5,78 g

Tableau 8 : composition type des fluides de forage étudiés

$\text{CaCl}_2$ % / solution	10	15	20
Masse d'eau (g)	195,4	192,3	188,7
Masse de $\text{CaCl}_2$ (g)	21,7	33,9	47,2

Tableau 9 : composition de la phase aqueuse dans trois des fluides étudiés

Une fois l'échantillon pesé, la cellule était purgée puis pressurisée à la pression de l'expérience. Après un délai d'une demi-heure environ pour permettre la diffusion du méthane dans le fluide, l'échantillon était refroidi rapidement jusqu'à la température de l'expérience, puis maintenu en isotherme. Connaissant, grâce au modèle décrit au chapitre 3, la température d'équilibre correspondant à la pression de travail et à la composition du fluide, la température d'isotherme était choisie pour obtenir un certain degré de sous-refroidissement ( $\Delta T = T_{\text{équilibre}} - T_{\text{isotherme}}$ ).

La Figure 17 représente les enregistrements obtenus lors de la formation d'hydrate de méthane dans un fluide de forage sous 325 bar, à différents degrés de sous-refroidissement. Notons que les pics de formation donnent une information statistique sur la cristallisation de l'hydrate dans les millions de gouttelettes qui constituent l'échantillon. L'intégration de ces pics donne une représentation de l'avancement de la conversion au cours du temps. On voit par ailleurs que le pic de formation, très fin et régulier pour un sous-refroidissement élevé, prend rapidement une forme étalée et plus irrégulière à mesure qu'on se rapproche de la température d'équilibre. En dessous de 20 K de sous-refroidissement, il devient très difficile de distinguer le pic de formation de la ligne de base.

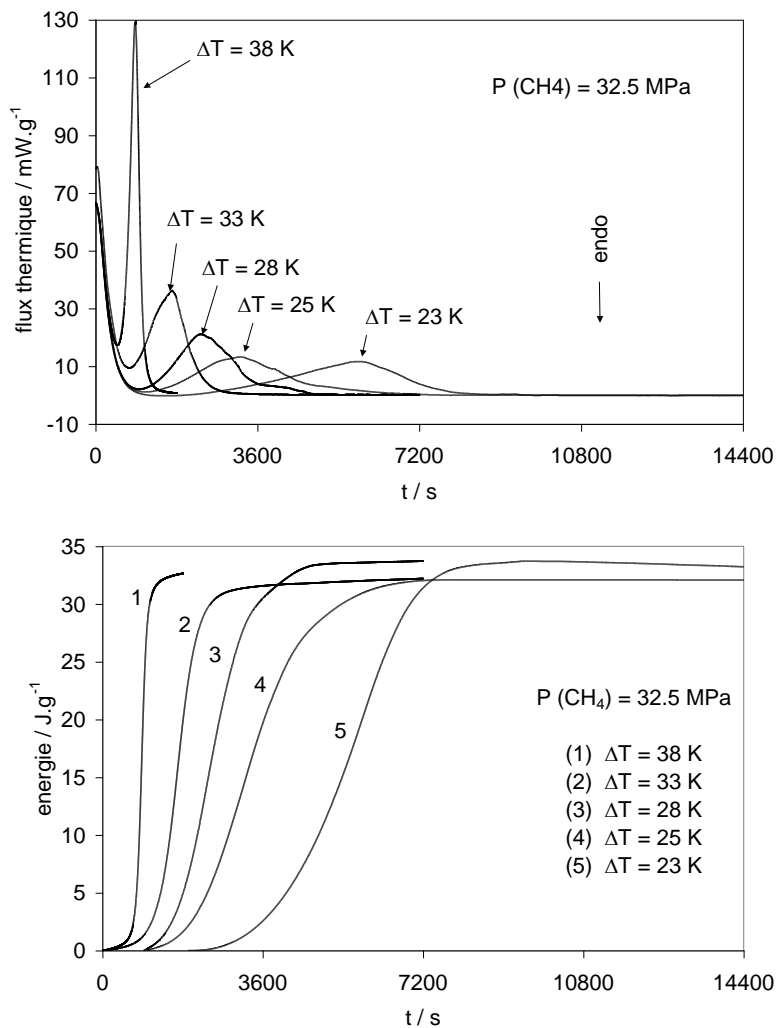


Figure 17 : haut : signaux DSC de formation de l'hydrate de méthane dans un fluide de forage sous différents degrés de sous-refroidissement. Bas : intégration des mêmes signaux.

Il convient de noter que les conditions naturelles pour la formation d'hydrate dans un fluide de forage lors d'un arrêt des opérations correspondent à un sous-refroidissement faible, rarement supérieur à 15 - 20 K. C'est pourquoi nous avons développé un mode opératoire mieux adapté à la mesure de la cinétique de formation en condition de faible force motrice. Comme le montre la Figure 18, on mesure la quantité d'hydrate formé lors d'isothermes de durée variable par l'enthalpie de dissociation recueillie lors d'un réchauffement ultérieur. On a retenu pour cela la valeur d'enthalpie de dissociation mesurée par Handa (1986) : 54.19 kJ par mole d'hydrate de formule  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

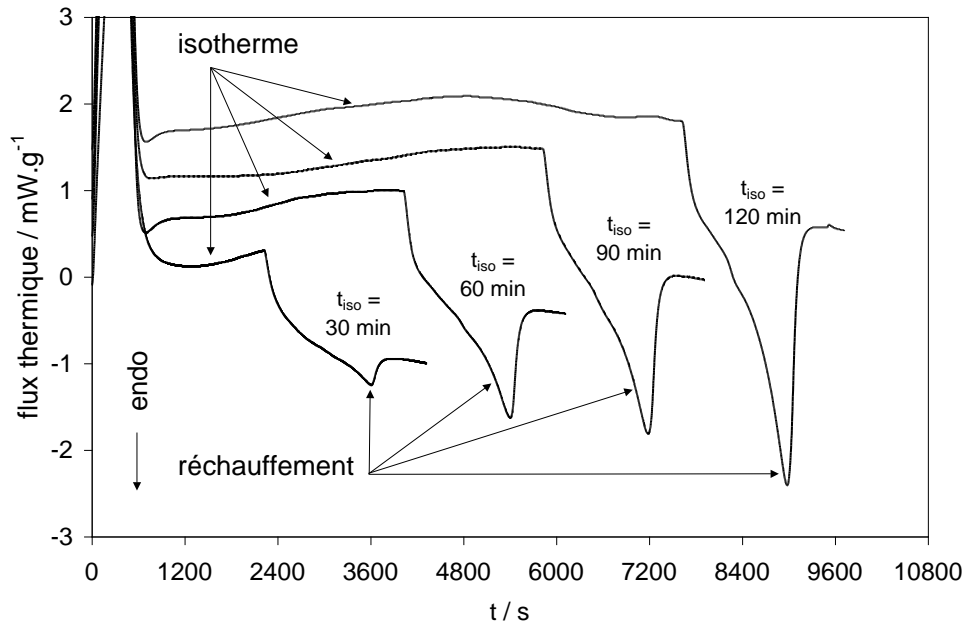
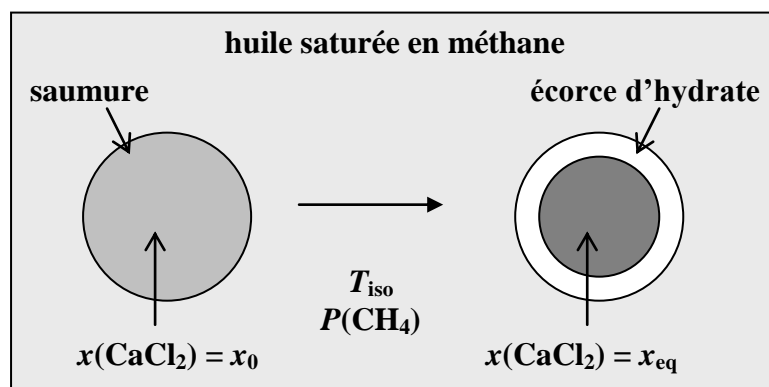


Figure 18 : dissociation au réchauffement de l'hydrate de méthane formé au cours d'isothermes de durée variable.

Comme le montre le schéma ci-dessous, seule une partie de l'eau contenue dans une gouttelette en émulsion est disponible pour former de l'hydrate. En supposant que le processus aille à son terme, un état d'équilibre sera atteint dans lequel la phase liquide, appauvrie en eau par la formation d'hydrate, aura une concentration en sel égale à la concentration d'équilibre  $x_{eq}$  dans les conditions  $(P(\text{CH}_4), T_{iso})$ . L'écart  $x_{eq} - x_0$  détermine alors une quantité maximale théorique d'eau disponible pour la formation d'hydrate.





Afin d'obtenir des résultats comparables, nous avons normalisé les quantités d'hydrate mesurées par rapport à la quantité maximale théorique, obtenue en calculant la concentration d'équilibre  $x_{eq}$  à l'aide du modèle décrit au chapitre 3. On obtient ainsi un taux de formation, exprimé en % de la quantité théorique. La figure 19 montre un exemple des résultats obtenus à deux pressions différentes avec trois fluides de concentration variable en sel. Les mesures ont été réalisées avec un degré de refroidissement constant de 20 K. Les températures d'équilibre calculées et les températures d'isotherme adoptées pour les mesures sont reportées dans le Tableau 10. On voit notamment que l'évolution semble s'arrêter après 2 à 3 heures et que, selon les conditions, entre 50 et 80 % seulement de l'hydrate attendu se forme.

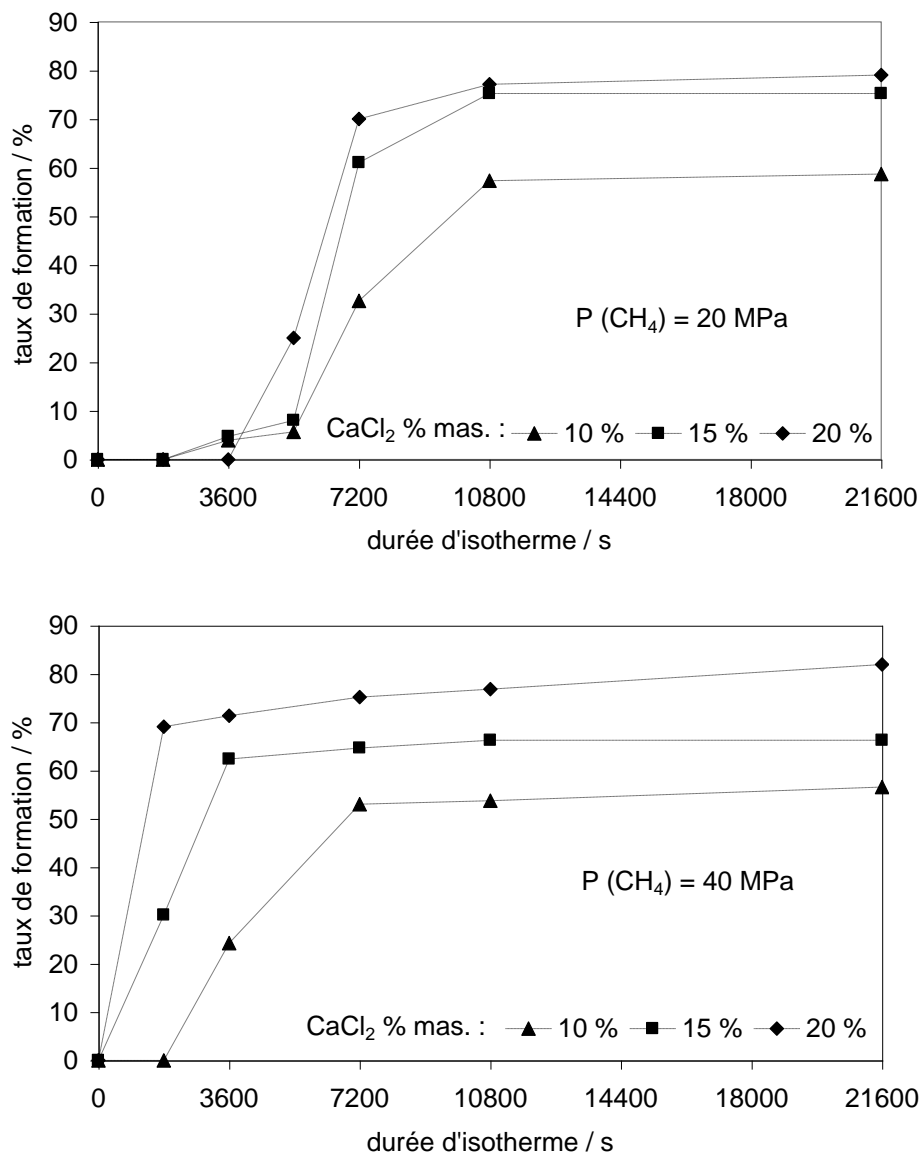


Figure 19 : taux de formation de l'hydrate de méthane en fonction de la durée d'isotherme dans trois fluides de forage pour  $\Delta T = 20 \text{ K}$ . Haut :  $P(\text{CH}_4) = 20 \text{ MPa}$ . Bas :  $P(\text{CH}_4) = 40 \text{ MPa}$ .

P(CH <sub>4</sub> )	10 % CaCl <sub>2</sub>		15 % CaCl <sub>2</sub>		20 % CaCl <sub>2</sub>	
MPa	$T_{eq} / K$	$T_{iso} / K$	$T_{eq} / K$	$T_{iso} / K$	$T_{eq} / K$	$T_{iso} / K$
20	287,30	267,3	282,45	262,5	275,64	255,6
40	291,92	271,9	287,65	267,7	280,87	260,9

Tableau 10 : conditions ( $P$ ,  $T$ ) des expérimentations présentées Figure 18. Les températures d'équilibre  $T_{eq}$  sont des résultats du modèle. Les températures d'isotherme  $T_{iso}$  ont été choisies de telle manière que  $\Delta T \cong 20$  K.

### 4.3. Perspectives de modélisation

Ces résultats devront permettre, après un travail de modélisation en cours de réalisation, de prédire la vitesse de formation des hydrates de gaz dans le fluide lors d'un arrêt de forage en fonction des conditions opératoires (profondeur, température, teneur en gaz) et des propriétés du fluide (nature de l'huile, granulométrie de l'émulsion, teneur en inhibiteur). Deux modèles seront mis en œuvre pour rendre compte du phénomène, à l'échelle locale et au niveau d'un échantillon d'émulsion.

Au niveau macroscopique, l'émulsion peut se représenter comme un très grand nombre de réacteurs dans lesquels la formation de l'hydrate intervient de manière indépendante. On admettra de plus que la cristallisation de chaque gouttelette est instantanée par rapport au pic global. La formation d'hydrate dans un échantillon macroscopique d'émulsion eau-dans-huile représente alors la somme d'une multitude d'événements indépendants et instantanés, dont la DSC ne donne qu'une représentation globale. En reprenant l'hypothèse que la formation d'un nucleus suffit à provoquer la cristallisation complète d'une goutte, on peut interpréter le signal thermique mesuré en DSC comme une représentation statistique du phénomène de nucléation. En émettant des hypothèses simples sur la répartition granulométrique de l'émulsion, nous tenterons de déduire des pics de formation obtenus une information sur la vitesse de nucléation. L'influence de la pression, de la température ou de la composition de la phase aqueuse pourra être précisée grâce aux nombreux thermogrammes enregistrés.

Au niveau local, l'avancement du front de cristallisation dans une gouttelette de saumure entourée d'huile saturée en gaz sera représenté par le modèle du cœur rétrécissant. Suivant l'étape qui gouverne la cinétique, deux régimes peuvent être identifiés : le régime chimique, limité par la croissance des cristaux d'hydrate, et le régime diffusionnel, limité par les transferts. Dans la mesure du possible, on cherchera à identifier, à partir des mesures réalisées, le régime cinétique correspondant à la cristallisation d'hydrate de gaz en émulsion.

## 5. Caractérisation des hydrates multiples à base de CO<sub>2</sub> pour le transport de froid

### 5.1 Contexte

La technique de réfrigération secondaire utilisée dans les installations frigorifiques industrielles consiste à produire le froid de manière centralisée, puis à le distribuer aux différents points d'utilisation en utilisant des fluides frigo-porteurs. La façon la plus efficace de transférer du froid est d'utiliser la chaleur latente associée au changement d'état d'un corps, comme une vaporisation ou une fusion. La plupart des fluides susceptibles de subir une transition liquide – vapeur dans le domaine de températures utile pour la réfrigération (CFC, HFC, ammoniac, butane...) posent des problèmes environnementaux (couche d'ozone, effet de serre) ou de sécurité (inflammabilité, toxicité). Leur usage est pour cette raison limité réglementairement aux circuits de froid primaires.

Une technique alternative prometteuse est l'utilisation d'un coulis, suspension dans un liquide porteur de particules solides, dont la fusion absorbe les calories à extraire. Le groupe de génie frigorifique du CEMAGREF a travaillé à l'étude des coulis de glace pour la réfrigération secondaire. L'efficacité d'un tel système est directement liée à la chaleur latente de fusion du solide, et à la fraction de solide que peut contenir le coulis. Cette dernière est bien entendu limitée par la nécessité de garder au coulis une fluidité suffisante. La chaleur latente, elle, dépend de la phase solide utilisée. Ainsi les hydrates de gaz ont une enthalpie de décomposition de 1,5 à 3 fois supérieure à la chaleur de fusion de la glace, et pourraient donc remplacer avantageusement celle-ci dans les coulis frigo-porteurs.

Dans le cadre d'un programme visant à développer l'utilisation de coulis d'hydrates, le CEMAGREF s'est associé au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions de l'Université Paris XIII, et à l'UCP de l'ENSTA. Le rôle de l'UCP dans cette collaboration est la modélisation et la mesure par DSC sous pression des propriétés d'équilibre des coulis d'hydrates, et des enthalpies associées. Une thèse a débuté sur le sujet à la rentrée 2005.

L'hydrate retenu devra d'une part apporter un gain énergétique décisif, et d'autre part avoir un domaine de pressions et de températures d'existence compatible avec l'application industrielle. Les propriétés d'un hydrate dépendent au premier ordre de sa structure, la structure II étant plus favorable que la structure I, tant du point de vue énergétique que du point de vue thermodynamique. Le cœur du sujet est donc la recherche d'une combinaison de molécules hôtes pouvant former des hydrates mixtes de structure II présentant un compromis optimal entre domaines ( $P$ ,  $T$ ) d'existence et efficacité énergétique. Je présente brièvement dans ce qui suit les travaux en cours sur les hydrates de CO<sub>2</sub> et de tétrahydrofurane (THF).

### 5.2. Hydrate de CO<sub>2</sub>

Il convenait pour commencer de vérifier la fiabilité des mesures sur les hydrates simples de CO<sub>2</sub> et de THF. Le CO<sub>2</sub> forme un hydrate de structure I stable jusqu'aux alentours de 0 °C sous 10 bar, et dont l'enthalpie de dissociation est de l'ordre de 9 kJ par mole d'eau, 1,5 fois supérieure à la chaleur de fusion de la glace.

Nous avons tout d'abord mis au point un mode opératoire permettant d'obtenir une conversion quasi totale de l'eau en hydrate. La difficulté réside dans le fait qu'il n'est possible ni d'agiter le milieu réactionnel, ni d'analyser le contenu d'une cellule DSC en cours

d'expérimentation. De plus, compte tenu des domaines de températures explorés, la cristallisation de la glace entre en compétition avec celle de l'hydrate. Il est donc impossible d'obtenir une conversion quantitative en une seule cristallisation. Un mode opératoire basé sur une succession de refroidissements et de réchauffements a donc été employé (Marinhas et al. 2006). La Figure 20 montre la diminution progressive des pics de cristallisation et de fusion de l'eau libre (trait épais) à mesure que la conversion en hydrate progresse lors d'une succession de cycles de température (trait fin). Le pic de dissociation obtenu au réchauffement final permet de mesurer la quantité d'hydrate formé. Le pic de fusion de la glace donne la quantité d'eau résiduelle non convertie. Le taux de conversion obtenu après 9 h de cycles est de 97 %. L'enthalpie de dissociation ramenée à la masse d'eau convertie donne 9009 J/mol, valeur très comparable aux données connues (Kang et al. 2001).

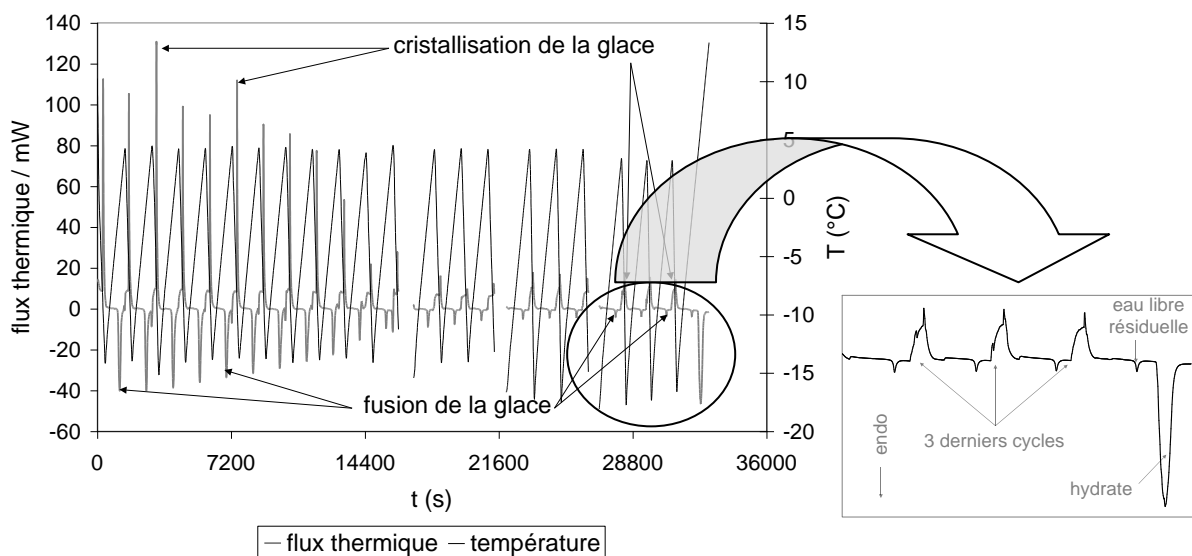


Figure 20 : Accumulation d'hydrate de CO<sub>2</sub> lors d'une succession de cycles thermiques. Eau pure 17,54 mg, pression absolue : 2,0 MPa de CO<sub>2</sub> 99,995%.

### 5.3. Hydrate de tétrahydrofurane

Le THF forme un hydrate de structure II, stable sous pression atmosphérique. Dans ce cas, il n'y a pas de problème de concurrence avec la glace, et l'hydrate se forme quantitativement. Nos mesures ont permis de tracer le diagramme de phase présenté Figure 21 (Delahaye et al. 2006), et de déterminer une enthalpie de dissociation de 3300 J par mole d'eau.

### 5.4. Hydrates mixtes

En présence de CO<sub>2</sub>, les solutions de THF forment un hydrate mixte ( $x\text{CO}_2 + y\text{THF}$ ). $n\text{H}_2\text{O}$ , de structure II, dans lequel le THF occupe les grandes cavités, et le CO<sub>2</sub> les petites cavités. L'insertion de CO<sub>2</sub> stabilise fortement la structure, ce qui se traduit par une extension des domaines d'existence en pression et en température, et une augmentation de l'enthalpie de dissociation. On envisage l'emploi de ces hydrates à haute efficacité énergétique, stables à basse pression (1-5 bar), pour les fluides frigo-porteurs du futur.

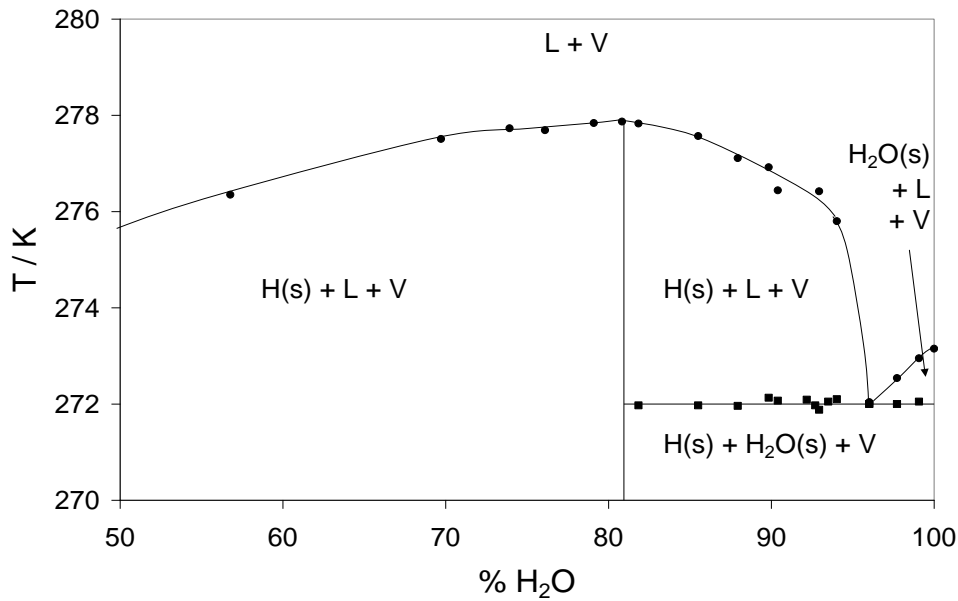


Figure 21 : diagramme de phase H<sub>2</sub>O – THF déterminé par DSC

La DSC sous pression contrôlée est utilisée pour déterminer les domaines ( $P, T, x$ ) d'existence des hydrates mixtes. La figure 22 montre un exemple obtenu sous 5 et 15 bar de CO<sub>2</sub> avec une solution à 6 % de THF. On voit au réchauffement un premier pic de fusion du mélange eutectique formé par la glace et l'hydrate mixte de CO<sub>2</sub> et THF, suivi du pic de dissociation progressive de l'hydrate restant. Une étude complète des enveloppes de phase de l'hydrate mixte est actuellement en cours au laboratoire.

L'autre objectif de ce travail est la mesure de l'enthalpie de dissociation des hydrates mixtes. La difficulté déjà évoquée pour l'hydrate de CO<sub>2</sub> est encore accrue du fait de la possibilité de former quatre phases solides : glace, hydrate de THF, hydrate de CO<sub>2</sub> et hydrate de CO<sub>2</sub> et THF. Les thermogrammes font alors apparaître, outre les multiples phases, les différents invariants résultant de leur combinaison.

L'interprétation de ces thermogrammes sera facilitée par le travail de modélisation thermodynamique mené conjointement sous la direction du responsable de l'équipe de Thermodynamique des Solutions d'Electrolytes de l'UCP. Une extension au calcul des enthalpies de dissociation, à partir de la dérivation des équations du modèle, est également envisagée.

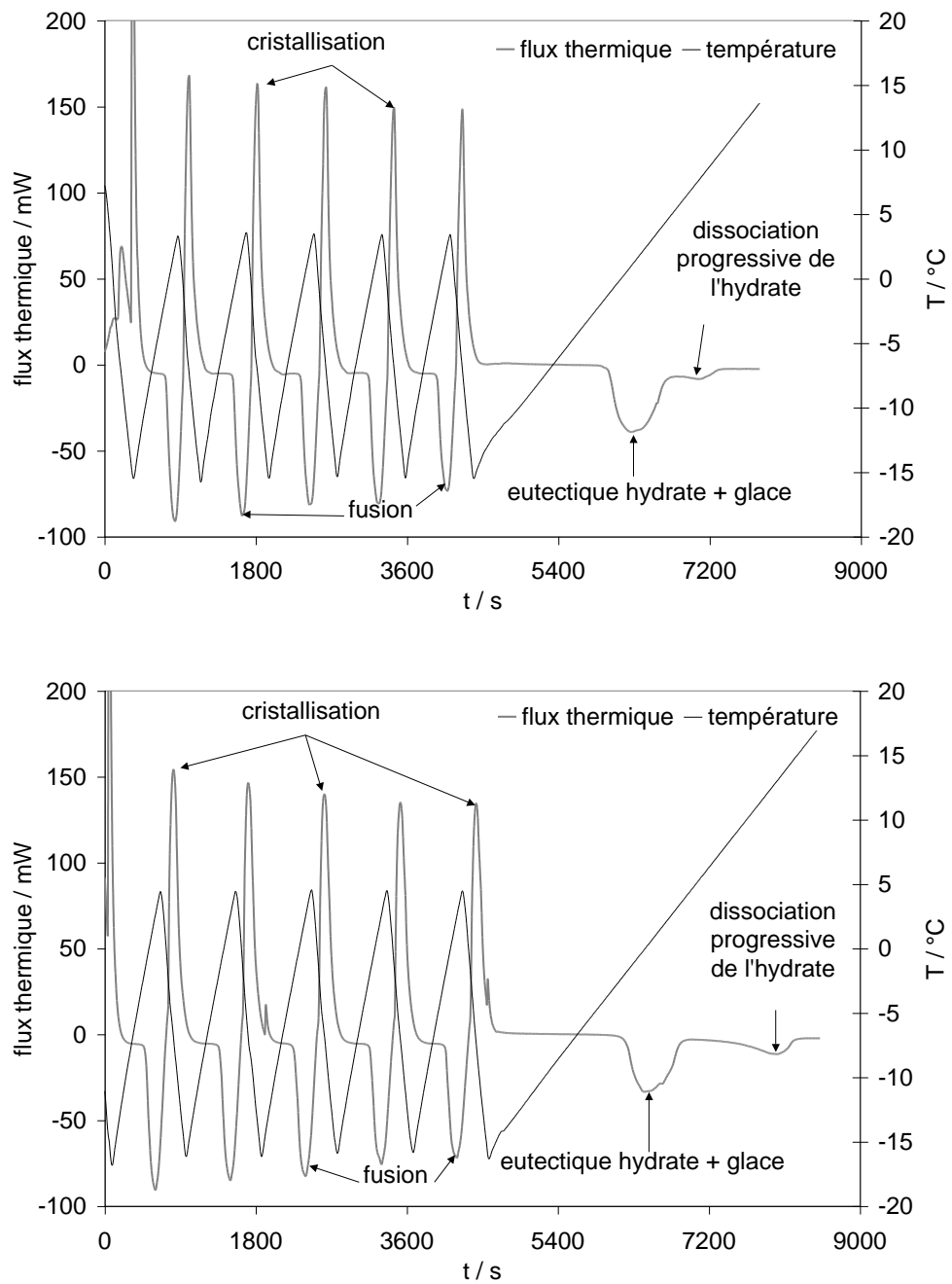


Figure 22 : thermogrammes enregistrés au cours des cycles de formation et au réchauffement avec une solution à 6 % de THF sous pression de CO<sub>2</sub>. Haut :  $P = 5$  bar. Bas :  $P = 15$  bar.

## Conclusion générale et perspectives

### *Compétences expérimentales*

Les activités de l'équipe dont j'ai la responsabilité au sein de l'UER de Chimie et Procédés de l'ENSTA s'organisent autour d'un ensemble de compétences expérimentales de haut niveau développées depuis des années. Les techniques mises en œuvre donnent accès à l'ensemble des grandeurs thermochimiques standard, mais aussi à des données d'équilibre entre phases sous haute pression, à des mesures de cinétique ou encore à des études de sécurité. Le lecteur aura pu juger de la variété des sujets de recherche décrits dans cette synthèse, qui reflète la richesse des possibilités du laboratoire. C'est en outre ce qui nous a permis de développer des outils prédictifs à partir de bases expérimentales fiables. A ce sujet, il est frappant de constater que les moyens de mesures et le développement de modèles se trouvent assez rarement réunies dans une même équipe. Or il suffit d'observer les écarts existant entre différentes sources expérimentales pour comprendre l'intérêt de disposer de moyens de vérification indépendants. Cet avantage sera bien entendu conservé et renforcé dans le futur. Plusieurs extensions des possibilités analytiques des équipements du laboratoire par des couplages entre méthodes spectroscopiques et calorimétriques sont notamment envisagées.

Ces compétences seront par ailleurs mises en application dans des collaborations avec les autres équipes du Laboratoire sur plusieurs thématiques nouvelles actuellement en cours de démarrage : je citerai notamment la mesure de propriétés d'équilibre de mélanges pétroliers (avec l'équipe de Thermodynamique des Systèmes Pétroliers) ou la prise en compte des enthalpies pour la modélisation de l'effet de température sur les données d'équilibres entre phases (avec l'équipe de Thermodynamique des Solutions d'Electrolytes).

### *Mesures et modélisation des conditions de formation des hydrates de gaz*

Les recherches sur les hydrates de gaz occupent depuis plusieurs années une place importante dans les activités du laboratoire. L'intérêt pour les hydrates est croissant dans les milieux scientifique et industriel en raison de découvertes récentes sur les applications potentielles de ces composés, que ce soit dans le domaine énergétique (hydrates sédimentaires) ou technologique (transport de gaz naturel, purification de l'eau, séquestration du CO<sub>2</sub>, réfrigération...). Nos travaux ont permis de développer des méthodes originales pour l'étude des transformations gaz – liquide – solide sous pression par les techniques de micro-calorimétrie. Ils ont également offert l'occasion de nouer des partenariats industriels nouveaux, et d'acquérir une certaine réputation dans des secteurs porteurs, tels que le forage off shore ou la réfrigération pour l'industrie agroalimentaire.

Enfin, ce thème m'a fourni l'opportunité de développer plusieurs collaborations, que ce soit à l'extérieur de l'ENSTA (UTC, Paris XIII, IFP, CEMAGREF), ou internes à l'UCP. C'est ainsi que l'étude des hydrates multiples fait l'objet d'une coopération entre l'équipe que j'anime et l'équipe de Thermodynamique des Solutions d'Electrolytes, qui dispose d'une réputation internationale en modélisation dans le domaine de la thermodynamique des équilibres entre phases et des systèmes ioniques. Les mesures permettront de caler les paramètres du modèle, tandis que la modélisation aidera à interpréter les signaux observés lors des multiples équilibres entre phases qui apparaissent dans ces systèmes.

Les travaux sur les hydrates seront bien sûr poursuivis, et les collaborations nouées autour de ce thème prometteur maintenues. Un élargissement à d'autres équipes de recherche de premier plan est d'ailleurs envisagé, en liaison avec des projets en cours de montage. Plus généralement, j'ai comme objectif de renforcer le lien entre les mesures thermochimiques ou thermodynamiques que permet notre savoir-faire expérimental, et la modélisation dont l'UCP s'est par ailleurs fait une spécialité de longue date.

### *Méthodes prédictives pour la thermochimie*

Les méthodes que j'ai développées jusqu'ici sont fondées sur le principe d'additivité des contributions de groupes. Elles visent à répondre aux besoins en matière d'estimation de propriétés thermochimiques de phase condensée, et présentent plusieurs avantages sur les méthodes concurrentes : elles sont plus précises grâce à l'emploi de groupes d'ordre 2 ; elles permettent de prédire différentes grandeurs à partir d'un même jeu de groupes ; elles peuvent être associées à la méthode de Benson pour la prédiction des propriétés de phase vapeur, puisqu'elles utilisent les mêmes définitions de groupes. Ces derniers points sont essentiels dans une optique de valorisation et de diffusion. L'équipe a en effet constitué au fil des études des bases de données considérables. Avant même de s'intéresser aux phases condensées, le laboratoire avait étendu de manière très significative la banque de contributions de groupes de Benson aux enthalpies de formation en phase vapeur. Ces données sont restées inédites à ce jour. Depuis, les extensions aux enthalpies de vaporisation, aux températures critiques, puis aux enthalpies de formation à l'état solide ont été réalisées. Il m'apparaît aujourd'hui comme un objectif prioritaire de valoriser ces méthodes et les bases de données associées. La réussite de cette valorisation passe par une diffusion aussi large que possible de ces méthodes auprès des utilisateurs potentiels.

Les méthodes de contributions de groupes ne posent aucune difficulté théorique majeure. Elles demandent cependant d'apprendre un formalisme qui, j'ai pu le constater, constitue souvent un frein à l'utilisation. Cela est d'autant plus vrai que la prédiction de plusieurs grandeurs met généralement en oeuvre autant de méthodes différentes, répondant chacune à un formalisme propre. Ainsi par exemple, le calcul des enthalpies de formation en phase liquide fait appel à trois méthodes différentes :

1. les groupes de Benson donnent les enthalpies en phase gaz ; cela suppose un premier découpage en groupes, puis une recherche parmi des milliers de valeurs de contributions,
2. la méthode de Svoboda permet d'estimer l'enthalpie de vaporisation, moyennant un autre découpage ; en outre, la température critique est une donnée d'entrée de cette méthode,
3. la méthode de Joback et Reid peut servir à estimer assez grossièrement la température critique ; un troisième découpage devra être mis en oeuvre pour cela.

Outre le gain appréciable apporté par nos méthodes en terme de précision d'estimation, le fait d'utiliser les mêmes groupes pour l'ensemble des propriétés recherchées constitue un avantage certain. Cependant, cet avantage n'est pas encore suffisant et, de l'avis de nombreux utilisateurs potentiels, seul un logiciel capable de faire le découpage en groupes et de retrouver automatiquement les valeurs des contributions, serait jugé pleinement satisfaisant.

Un projet d'informatisation de ce traitement est actuellement à l'étude. Il doit permettre de proposer, à moyen terme, un programme incorporant l'ensemble des méthodes prédictives développées au laboratoire, offrant ainsi un débouché aux nombreuses banques de données que nous avons constituées. Le découpage et la recherche des groupes se feront



automatiquement à partir d'une représentation normalisée des espèces chimiques, sous forme d'une chaîne de caractère pouvant être générée par tout logiciel de dessin moléculaire.

D'autre part, en l'état actuel de nos travaux, nous ne disposons que d'un nombre restreint de contributions de groupes parmi la multitude des combinaisons envisageables. De plus, les méthodes basées sur les groupes du type Benson ne s'appliquent jusqu'à présent qu'aux édifices covalents. Le laboratoire avait il y a des années proposé une méthode d'estimation des enthalpies et des enthalpies libres de formation de sels inorganiques à l'état solide (Ducros et Sannier 1992). En revanche, il n'existe pas à ce jour de méthode comparable pour les sels organiques, qui entrent pourtant dans la constitution de bon nombre de systèmes d'intérêt industriel. C'est donc un pan essentiel de la chimie qui reste en dehors du champ d'application de ces méthodes. Enfin, les systèmes industriels sont généralement des mélanges : solutions (à solvant unique ou en mélange de solvants), mélanges réactionnels en solution ionique, mélanges multi-composants (systèmes pétroliers ou biologiques, arômes)... Là encore, les méthodes développées pour les propriétés de corps purs ne sont pas adaptées puisqu'elles ne permettent pas de prendre en compte les grandeurs d'excès.

Par conséquent, outre l'informatisation déjà évoquée, les axes de développement de ce thème de recherche dans l'avenir viseront :

- une généralisation aux familles d'espèces covalentes non encore accessibles,
- une extension aux espèces ioniques solides et liquides,
- une extension aux mélanges, plus particulièrement dans l'état liquide.

A plus long terme enfin, il me semble que l'avenir sera à une combinaison des méthodes prédictives classiques et des méthodes issues de la simulation moléculaire. Il suffit pour s'en convaincre de comparer le flux croissant de publications parues ces dernières années sur les applications des calculs *ab initio*, au volume relativement faible et constant des parutions consacrées aux autres méthodes prédictives. Toutefois, nos travaux montrent que les méthodes de contributions de groupes restent compétitives, que ce soit en termes de précision, de domaine d'application, ou de simplicité de mise en œuvre. Il ne fait pas de doute qu'il y ait beaucoup à gagner, sur tous ces plans, à combiner les avantages des deux types de méthodes. Il y a quelques années, lors d'une collaboration avec Rhône-Poulenc Rorer, nous avons testé cette approche avec un succès au moins partiel. A partir des méthodes enrichies et étendues résultant de mes travaux récents et en cours, cette approche sera reprise dans une optique de généralisation. Je compte m'appuyer en cela d'une part sur une poursuite des collaborations avec nos partenaires spécialisés dans le domaine des matériaux énergétiques, et d'autre part sur les compétences en simulation moléculaire développées en interne à l'UCP.

## Références\*

A. Audibert, C. Dalmazzone, D. Dalmazzone, C. Dewattines (2004), n° SPE 89989, Proc. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 26-29 septembre 2004, Houston, Texas.

J.W. Barker, R.K. Gomez (1989), Journal of Petroleum Technology, 41, 297.

P. Basařová, V. Svoboda (1991), Fluid Phase Equilibria, 68, 13-34.

---

\* En gras : publications du laboratoire reprises en Annexe A.

- P. Basařová, V. Svoboda, Z. Kolská (1993), *Fluid Phase Equilibria*, 89, 253-289.
- P. Basařová, V. Svoboda (1995), *Fluid Phase Equilibria*, 105, 27-47.
- S. W. Benson (1976), *Thermochemical kinetics*, second ed., John Wiley and sons, New York.
- D. J. Bradley, K.S. Pitzer (1979), *J. Phys. Chem.*, 83(12), 1599-1603.
- L. Constantinou, R. Gani (1994), *AIChE Journal*, 40, 1697-1710.
- C. Dalmazzone, D. Clause (2000), chapitre 14 « Microcalorimetry », pp. 327 – 347, dans J. Sjöblom (Ed.), *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Marcel Dekker Inc., New York.
- D. Dalmazzone, J.-C. Laforest, J.-M. Petit (1997), *Cahiers de Notes Documentaires de l'INRS*, n°167, 235-248.
- D. Dalmazzone, J.-C. Laforest, J.-M. Petit (2001), *Oil and Gas Science and Technology*, 56(4), 365-372.
- D. Dalmazzone, M. Kharrat, V. Lachet, B. Fouconnier, D. Clause (2002), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70, 493-505.
- D. Dalmazzone, D. Clause, C. Dalmazzone, B. Herzhaft (2004), *American Mineralogist*, 89(8-9), 1183-1191.**
- D. Dalmazzone, N. Hamed, C. Dalmazzone, L. Rousseau, B. Herzhaft (2005), n° 5041, *Proc. 5<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates*, 13-16 juin 2005, Trondheim, Norvège.
- D. Dalmazzone, A. Salmon, S. Guella (2006 a), *Fluid Phase Equilibria*, 242(1), 29-42.**
- D. Dalmazzone, N. Hamed, C. Dalmazzone, L. Rousseau (2006 b), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85(2), 2006, 361-368.**
- A. Delahaye, L. Fournaison, S. Marinhas, I. Chatti, D. Dalmazzone, W. Fürst, J.-P. Petit (2006), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 391-397.**
- M. Ducros, J.-F. Gruson, H. Sannier, I. Velasco (1980), *Thermochimica Acta*, 36, 39-66.
- M. Ducros, J.-F. Gruson, H. Sannier (1981), *Thermochimica Acta*, 44, 131-140.
- M. Ducros, H. Sannier (1982), *Thermochimica Acta*, 54, 153-157.
- M. Ducros, H. Sannier (1984), *Thermochimica Acta*, 75, 329-340.
- M. Ducros, H. Sannier (1992), *Thermochimica Acta*, 196, 27-43.
- H. F. Ferguson, D. J. Frurip, A. J. Pastor, L. M. Peerey, L. F. Whiting (2000), *Thermochimica Acta*, 363, 1-21.

- B. Fouconnier, Y. Manissol, D. Dalmazzone, D. Clause (2002), *Entropie*, 38, 72-77.
- Y.P. Handa (1986), *J. Chem. Thermodyn.*, 18(10), 915-921.
- G.D. Holder, S.P. Zetts, N. Pradhan (1988), *Rev. Chem. Eng.*, 5, 1-4.
- K. G. Joback, R. C. Reid (1987), *Chem. Eng. Commun.*, 57, 233-243.
- S. P. Kang, H. Lee, B. J. Ryu, (2001), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 33, 513-522.
- M. Kharrat, D. Dalmazzone (2003), *J. Chem. Thermodynamics*, 35, 1489-1505.**
- M. Kharrat (2004), Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 26/10/04.
- B. I. Lee, M. G. Kesler (1975), *AIChE Journal*, 21, 510-527.
- S. Marinhas, A. Delahaye, L. Fournaison, D. Dalmazzone, W. Fürst, J.-P. Petitet (2006), *Chemical Engineering and Processing*, 45(3), 184-192.**
- J. Munck, S. Skjold-Jorgensen, P. Rasmussen (1988), *Chemical Engineering Data*, 27, 22-24.
- W. R. Parrish, J. M. Prausnitz (1972), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 11(1), 26-34.
- R.C. Phutela, K.S. Pitzer (1987), *J. Chem. Eng. Data* 32, 76-80.
- K. S. Pitzer, G. Mayorga (1973), *J. Phys. Chem.*, 77(19), 2300-2308.
- P. Politzer, J. S. Murray, M. E. Grice, M. Desalvo, E. Miller (1997), *Mol. Phys.* 91, 923-928.
- R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood (1977), *The properties of Gases and Liquids*, third edition, Mc Graw Hill, New York.
- B. M. Rice, S. V. Pai, J. Hare (1999), *Combustion and Flame* 118, 445-458.
- A. Salmon, D. Dalmazzone (2006 a), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(3), 2006, 1443-1457.
- A. Salmon, D. Dalmazzone (2006 b), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *accepté*.
- L. F. Silvester, K.S. Pitzer (1977), *J. Phys. Chem.*, 81(19), 1822-1828.
- E. D. Sloan (1990), *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, New York.
- M. Von Stackelberg, H.R. Müller (1954), *Elektrochem.*, 58, 23.
- J. H. Van der Waals, J. C. Platteeuw (1959), *Adv. Chem. Phys.*, 2(1), 1-57.
- V.Q. Vinh (2001), Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 25/01/01.

## Notations

$a_w$	Activité de l'eau en phase liquide
C1...C4	Critères de danger thermique du programme CHETAH
$C_{Ki}$	Constante de Langmuir relative au gaz $K$ et a la cavité $i$
$f$	Fugacité
$H, h$	Enthalpie molaire
$H^{GP}$	Enthalpie molaire du gaz parfait
$H^L$	Enthalpie molaire du liquide
$H^{SL}$	Enthalpie molaire du liquide en équilibre avec la vapeur saturée
$H^{SV}$	Enthalpie molaire de la vapeur saturée
$\Delta H_f^\circ$	Enthalpie standard de formation
$\Delta H_d$	Enthalpie de décomposition
$\Delta H_{max}$	Enthalpie de décomposition en présence d'un excès d'oxygène
$\Delta H_{vap}$	Enthalpie de vaporisation
$J$	Vitesse de nucléation
$k$	Constante de Boltzmann
$M$	Masse molaire
$m$	Molalité
$N$	Nombre de gouttelettes dans un échantillon d'émulsion
$n$	Nombre d'atomes, de molécules
OB	Bilan en oxygène
$P$	Pression
$P^0$	Pression standard (101325 Pa)
$P^{sat}$	Pression de saturation
$R$	Constante des gaz parfaits
$r$	Rayon de germe
$T$	Température absolue
$T_c$	Température critique
$T_r$	Température réduite : $T / T_c$
$\delta T$	Degré de sous-refroidissement
$V, v$	Volume
$x$	Fraction molaire
$x_0$	Fraction molaire initiale
$x_{eq}$	Fraction molaire à l'équilibre
$Y_{Ki}$	Taux de remplissage de la cavité $i$ par le gaz $K$
$\Phi$	Coefficient osmotique
$\Delta\Phi$	Energie de formation d'un nucleus
$\mu$	Potentiel chimique
$\mu^0$	Potentiel chimique standard
$v_i$	Nombre de cavité de type $i$ dans la structure hydrate
$\omega_{Ki}$	Potentiel d'interaction entre le gaz $K$ et la cavité $i$