

# Application à des systèmes réels et non idéaux

---

Dans ce chapitre, nous verrons l'application des approches microfluidiques développées au cours de ces travaux de thèse au système  $\text{CO}_2 + \text{MEG}$  (mono éthylène glycol). Ce système est en effet d'intérêt dans le procédé de MEG reclaiming introduit dans le chapitre I.

Nous verrons également comment ces méthodologies peuvent être utilisées pour la construction de diagrammes de phases température-composition de mélanges binaires azéotropes. Ces diagrammes sont traditionnellement obtenus par distillation avec analyse de phases par chromatographie liquide ou gazeuse, ce qui est long et nécessite un appareillage sophistiqué. Pour ce faire, nous avons appliqué la méthodologie de chauffe isobare au système eau + n-propanol à pression atmosphérique pour valider le protocole. Puis, nous avons travaillé sur le même système à  $50 \text{ bar}$  pour obtenir de nouvelles données (absentes de la littérature) sur le comportement de phases proche du point critique du n-propanol.

## 1 $\text{CO}_2 + \text{MEG}$

L'obtention de nouvelles données sur les équilibres thermodynamiques du MEG pollué par les composants utilisés dans l'extraction d'huile peuvent permettre d'améliorer les procédés de MEG-reclaiming (cf. Chapitre I). La volonté première sur l'étude du système  $\text{CO}_2 + \text{MEG}$  est de débiter les expérimentations pour introduire progressivement de nouveaux polluants et apporter de nouvelles données expérimentales à l'industrie pétrolière. Il s'agit aussi d'étendre les approches microfluidiques à la construction de diagrammes de phases pour des fluides réels. Les difficultés expérimentales rencontrées sur ce système, ainsi que des contraintes calendaires ne nous ont pas permis d'aller plus loin dans cette étude et nous nous sommes arrêtés au système  $\text{CO}_2 + \text{MEG}$  sans polluant.

Nous avons donc décidé d'appliquer les méthodologies développées précédemment à ce système contenant 6 % molaire de  $\text{CO}_2$ . Cette valeur a été choisie afin d'avoir des points expérimentaux issus de la littérature (obtenus à l'échelle macroscopique) à comparer à nos données expérimentales. La mise en place de la phase liquide dans la puce microfluidique a engendré quelques difficultés. Afin de rester sous une pression de  $100 \text{ bar}$  (définie par le service sécurité), la perte de charge lors du remplissage de la puce au début du protocole de chauffe isobare à  $60 \text{ bar}$  ne doit pas excéder  $40 \text{ bar}$ . Or, lorsque le débit de la pompe de  $\text{CO}_2$  est fixé à  $0,06 \text{ ml/h}$ , soit le débit minimum d'utilisation que nous avons établi, le débit de MEG est fixé à  $1,11 \text{ ml/h}$  pour respecter la composition. Du fait de la viscosité élevée du mélange (de l'ordre de  $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) et du débit total de  $1,17 \text{ ml/h}$ , la perte de charge générée au travers de la puce est très nettement supérieure à  $40 \text{ bar}$ .

Afin de pallier ce problème, nous avons utilisé le by-pass et le volume des lignes autour de la puce. La stratégie employée est détaillée ci-après :

1. by-pass ouvert, le débit des pompes du MEG et du CO<sub>2</sub> est fixé à *5,85 ml/h* et *0,3 ml/h* respectivement. Du fait de la faible résistance hydrodynamique du by-pass devant celle de la puce, la quasi-totalité du mélange s'écoule dans le by-pass ;
2. quand le volume du segment A de tubing (Figure 123) est rempli du mélange avec la bonne composition (en vert sur la Figure 123), l'écoulement est arrêté et le by-pass est fermé. Le volume de la puce étant environ *30* fois inférieur au volume contenu dans le segment A, nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de problème de composition ;
3. ce « volume de fluide » du segment A est ensuite poussé dans le segment B et dans la puce par un débit faible de MEG (*0,5 ml/h*) pendant *4 minutes* pour que le mélange de fluides se trouvant dans le segment A se retrouve dans la puce (schéma inférieur de la Figure 123). Le débit est arrêté et le système est laissé au repos afin que la pression dans le système s'égalise ;
4. quand la pression est stable de part et d'autre de la puce, le by-pass est ouvert et la méthodologie de montée en température isobare est lancée.

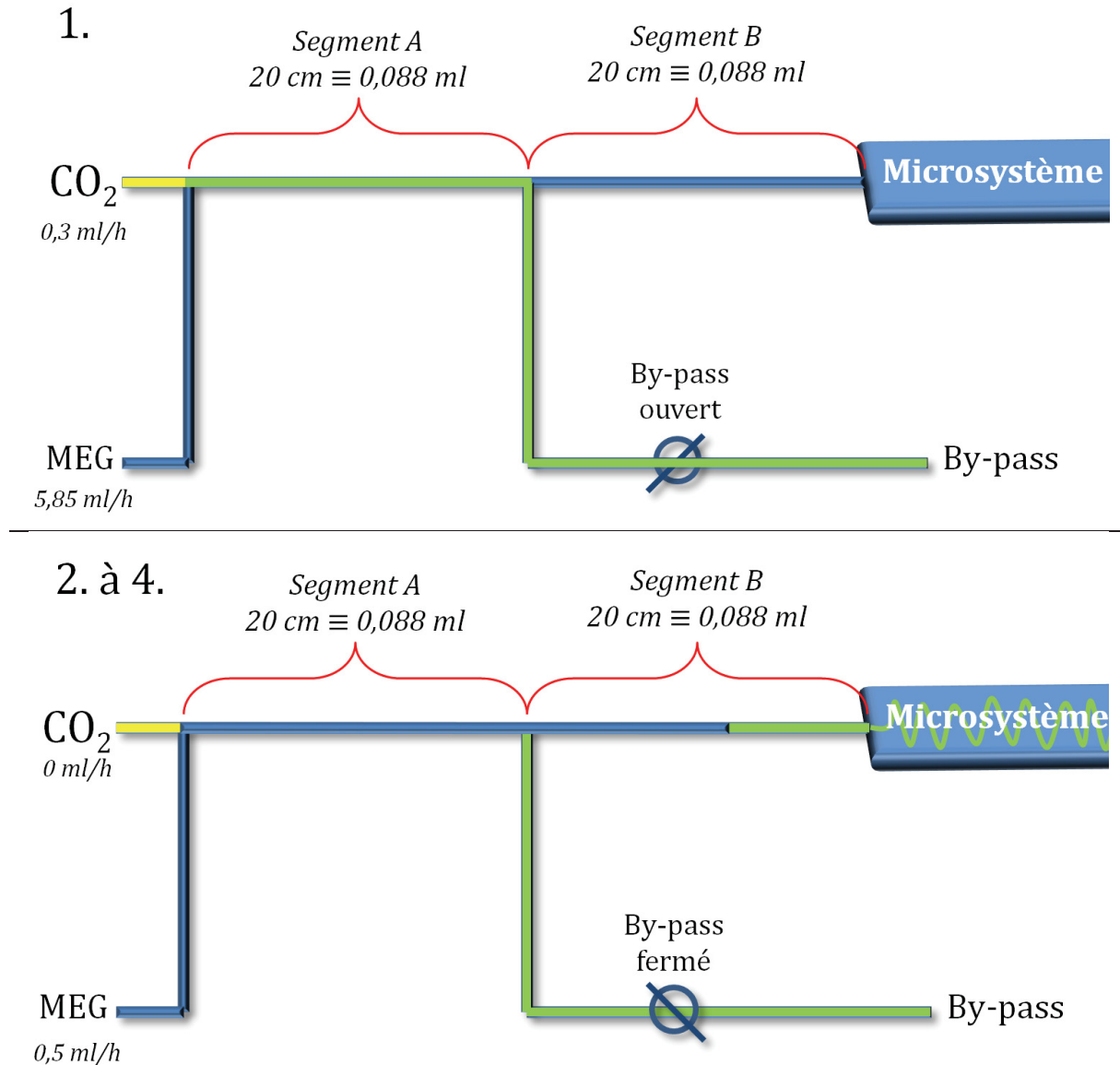


Figure 123 : Schéma du déplacement du volume de fluide du mélange de la composition 6 % CO<sub>2</sub> (en vert) dans la puce. Le volume du segment A est rempli du mélange avec le by-pass ouvert (schéma supérieur). Ce volume est ensuite poussé dans la puce par le MEG (schéma inférieur).

Les premiers résultats obtenus par chauffe isobare, représentés sur la Figure 124 (losanges rouges), mettent clairement en évidence un problème de répétabilité. En effet, nous pouvons constater un écart pouvant atteindre 140 °C sur les mesures successives de la température expérimentale du point de bulle. De plus, à la température limite de fonctionnement du banc (soit 350 °C), le point de rosée n'est toujours pas atteint, il reste toujours des volumes de fluide à l'état liquide. Le même protocole sous débit n'a pas été testé car, pour un débit de 1  $\mu$ l/min, nous avons jugé la perte de charge générée sur la puce (de 4 bar) trop importante. Cependant, au vu de la disparité des résultats, cette incertitude sur la pression (et donc les propriétés dépendantes de la pression) serait négligeable.

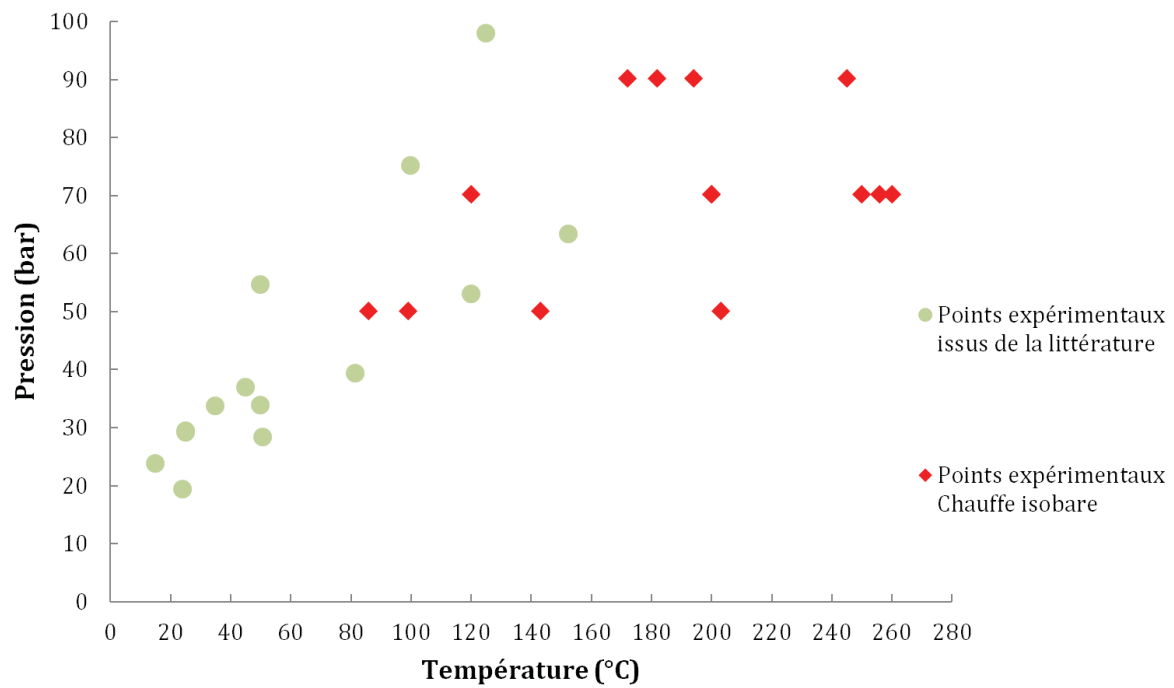


Figure 124 : Graphique comparant les points de bulle expérimentaux rencontrés dans la littérature pour une fraction molaire en  $\text{CO}_2$  de  $0,06 \pm 0,01$  (Gui *et al.*<sup>160</sup>, Jou *et al.*<sup>161</sup>, Zheng *et al.*<sup>162</sup>, Galvao *et al.*<sup>163</sup>) avec les points de bulle expérimentaux obtenus (en deux jours) par la méthode de montée en température isobare (losanges rouges) pour une composition molaire en  $\text{CO}_2$  de 6 %.

Nous avons ensuite appliqué le protocole de détente isotherme au mélange. Nous pouvons constater que les résultats présentés Figure 125 (losanges bleus) sont tout aussi dispersés, mettant encore une fois en évidence des états métastables.

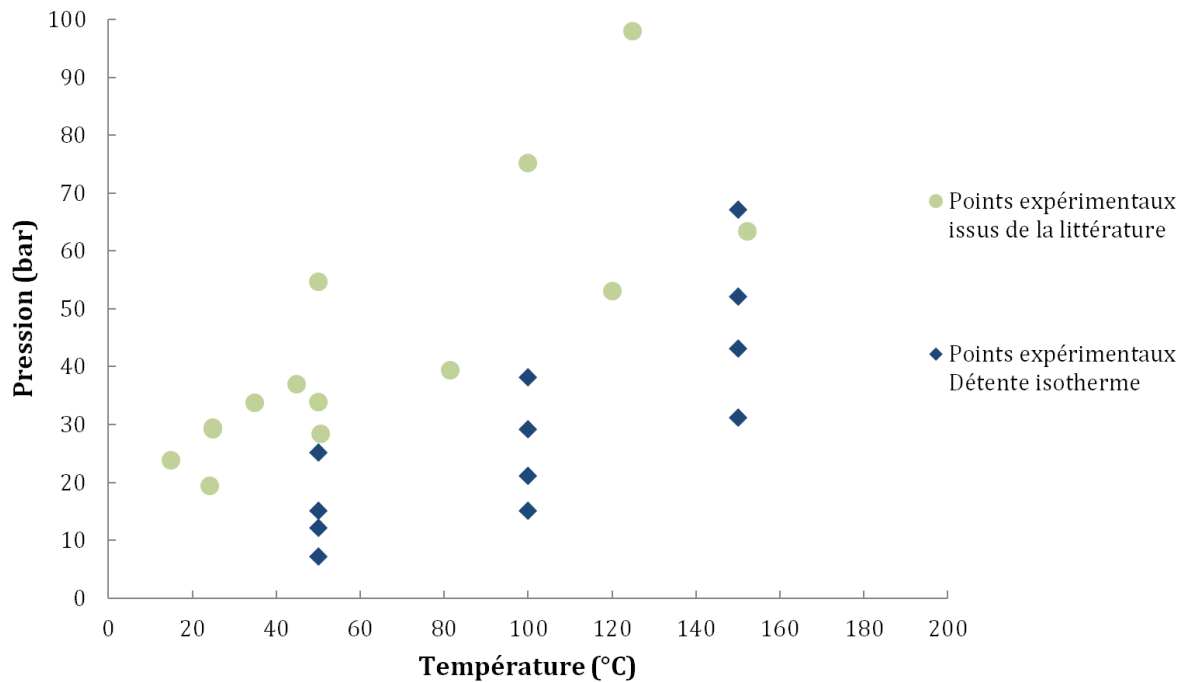


Figure 125 : Graphique comparant les points de bulle expérimentaux rencontrés dans la littérature pour une fraction molaire en CO<sub>2</sub> de  $0,06 \pm 0,01$  (Gui *et al.*<sup>160</sup>, Jou *et al.*<sup>161</sup>, Zheng *et al.*<sup>162</sup>, Galvao *et al.*<sup>163</sup>) avec les points de bulle expérimentaux obtenus (en deux jours) par la méthode de détente isotherme (losanges bleus) pour une composition molaire en CO<sub>2</sub> de 6 %.

Là non plus, le point de rosée n'est pas atteint, même à pression atmosphérique avec le temps par pas de pression choisi (3 min par pas). En effet, sur ce mélange, nous avons observé l'apparition de bulles dans un seul ou quelques canaux seulement, les autres étant dans un état de sursaturation (Figure 126). Puisqu'une seule bulle est en expansion, l'état d'équilibre est de plus en plus long à atteindre au fur et à mesure de la détente isotherme (plusieurs dizaines de minutes).

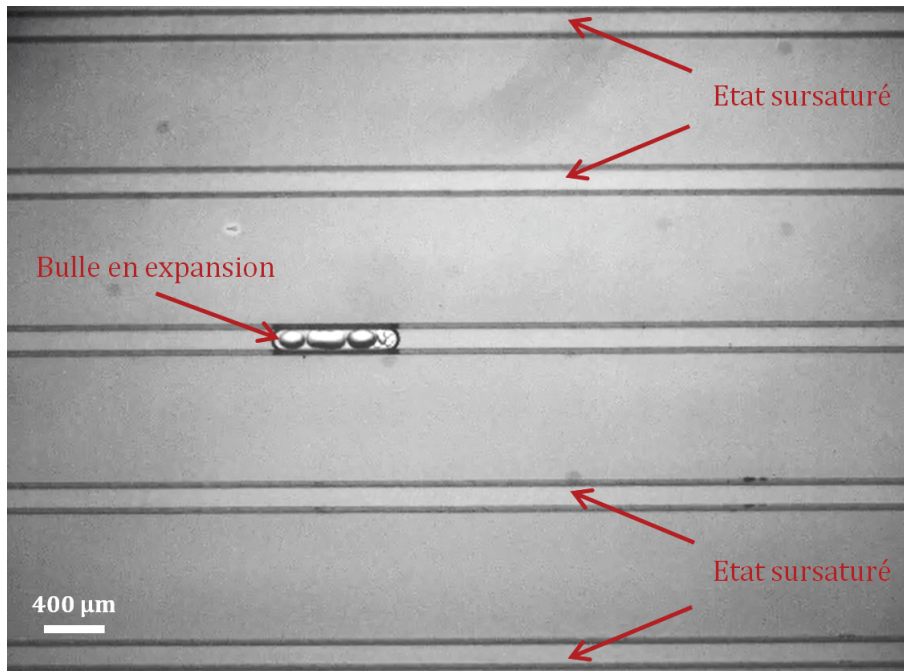


Figure 126 : Photo du microsystème prise au microscope, sur le mélange CO<sub>2</sub> + MEG à 6 % molaire de CO<sub>2</sub> à 65 bar et 150 °C. La première bulle est apparue à 67 bar et, bien que la pression continue de diminuer, il n'y a pas de nucléation d'autres bulles, laissant le reste du liquide dans les canaux, dans un état métastable de sursaturation.

Les phénomènes de sursaturation étant nombreux, nous avons représenté, sur le graphique de la Figure 127, les premiers points de bulle (nous faisons l'hypothèse que ces points présentent peu voire pas de sursaturation), c'est-à-dire le point de plus basse température pour chaque montée en température isobare et le point de plus haute pression pour chaque détente isotherme. Nous pouvons constater que ces points sont dans la tendance des points expérimentaux issus de la littérature. Cette information donne une nouvelle piste quant au traitement des données expérimentales en cas de sursaturation. En effet, nous pourrions envisager de ne prendre en compte volontairement que les « premiers points » sur une série d'une dizaine de mesures à pression ou à température fixée en fonction de la méthodologie appliquée.

Faute de temps, nous n'avons malheureusement pas pu pousser plus loin nos investigations. Il pourrait également être envisagé de concevoir de nouvelles puces microfluidiques présentant une résistance hydrodynamique plus faible permettant de travailler sous écoulement, afin de pouvoir intégrer des éléments susceptibles de générer des perturbations hydrodynamiques favorisant la nucléation de bulle.

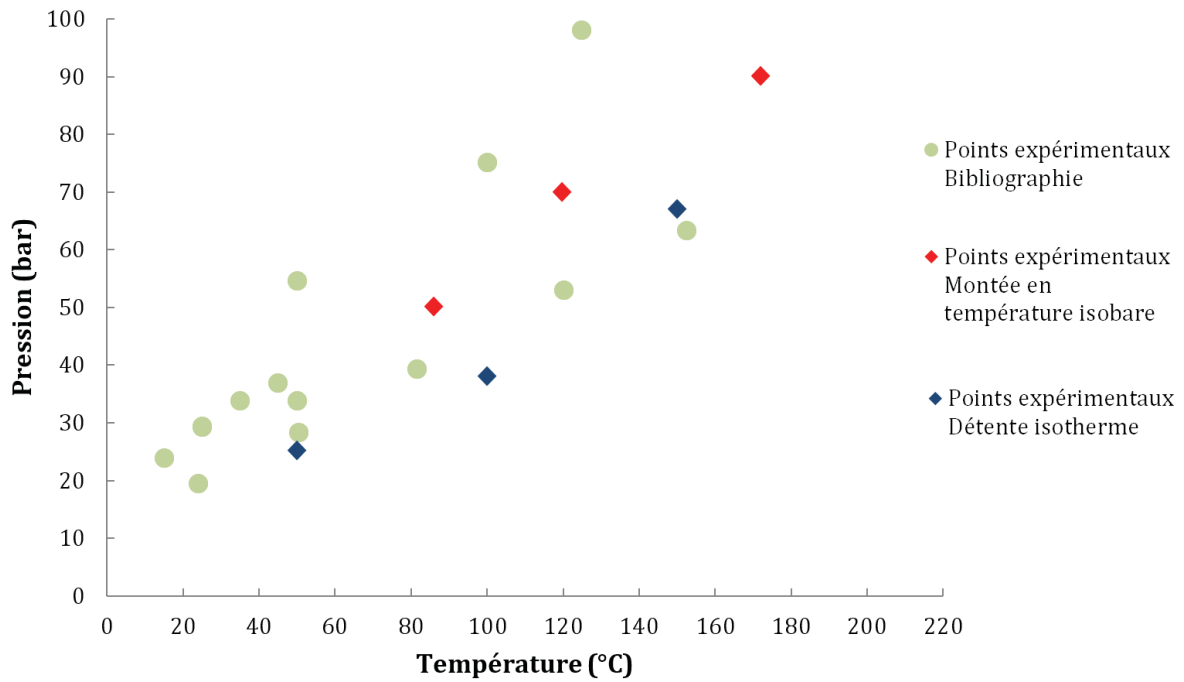


Figure 127 : Graphique comparant les points de bulle expérimentaux rencontrés dans la littérature pour une fraction molaire en CO<sub>2</sub> de 0,06 ± 0,01 (Gui et al.<sup>160</sup>, Jou et al.<sup>161</sup>, Zheng et al.<sup>162</sup>, Galvao et al.<sup>163</sup>) avec les « premiers » points de bulle expérimentaux obtenus par la méthode de montée en température isobare (losanges rouges) et celle de détente isotherme (losanges bleus) pour une composition molaire en CO<sub>2</sub> de 6 %.

Après cette nouvelle confrontation aux phénomènes de sursaturation, nous avons cherché dans la bibliographie une explication, un paramètre-clé ou une propriété-clé concernant les fluides utilisés mais l'écart entre la température de bulle et la température limite de sursaturation<sup>153</sup>, qui est l'intervalle de température sur lequel l'état métastable peut persister, ne semble dépendre ni de la viscosité, ni de la densité, ni de la valeur de la température de bulle, ni de l'enthalpie de vaporisation. Nous avons donc pris la décision de changer de système et de travailler sur des mélanges non idéaux, présentant un azéotrope. Bien que les approches microfluidiques suivies ne changent pas, nous les avons étendues à leur application sur des mélanges non-idéaux et à la construction de nouveaux types de diagrammes de phases, les diagrammes température - composition (notés T-x), qui sont très utilisés en distillation.

## 2 Diagrammes de phases température-composition (T-x)

Les mélanges binaires idéaux ont des diagrammes de phases T-x de la forme de celui présenté Figure 128 (exemple du mélange idéal benzène + toluène). C'est-à-dire qu'à pression fixée, les températures de bulle et de rosée du mélange sont comprises entre les températures d'ébullition des deux espèces séparées, et ce, quelle que soit la composition.

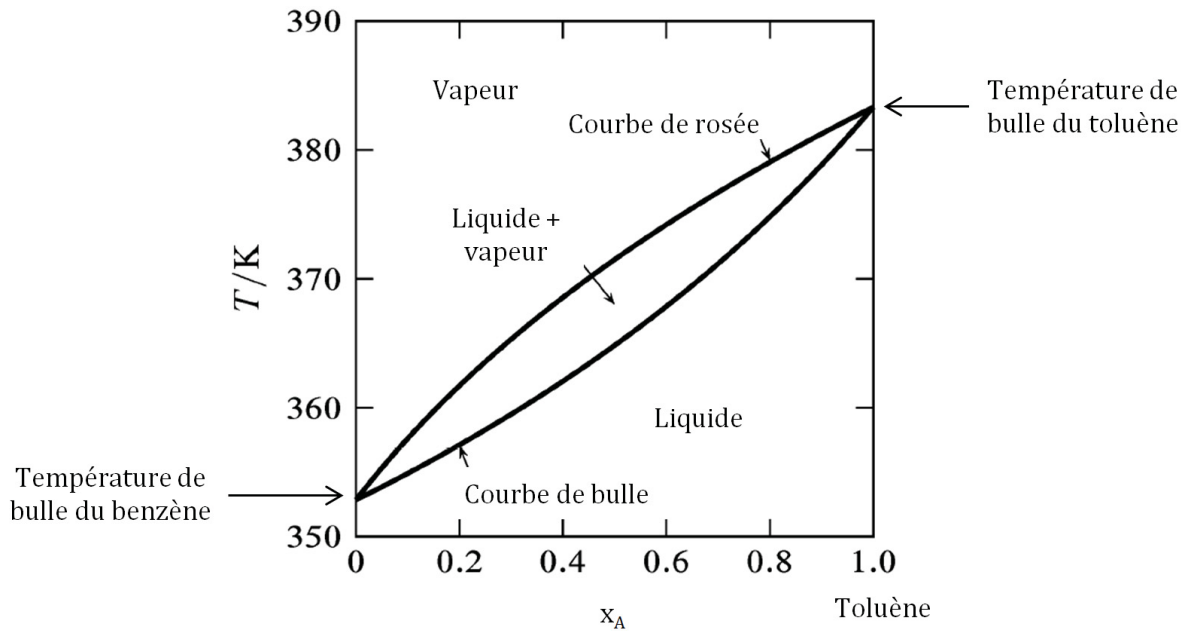


Figure 128 : Diagramme de phases T-x du mélange idéal benzène + toluène<sup>164</sup>.

Nous avons pris la décision d'étendre les approches développées dans ce travail de thèse à la construction de diagrammes de phases T-x de mélanges non idéaux présentant un point azéotrope. Traditionnellement, ce type de diagramme est construit par distillation et analyse des compositions par chromatographie liquide ou gazeuse<sup>165</sup>. A notre connaissance, aucun diagramme de ce type obtenu par microfluidique n'a été publié dans la littérature.

## 2.1 Mélanges non idéaux, azéotropes

Un système présentant un point azéotrope est un système dont le diagramme de phases T-x peut prendre des formes telles que présentées Figure 129. Aux conditions du mélange azéotrope (une composition précise), la composition de la phase vapeur est exactement la même que celle de la phase liquide. Le diagramme de phases T-x peut présenter un azéotropisme positif (Figure 129, à gauche) ou un azéotropisme négatif (Figure 129, à droite).

Pour la construction de ce type de diagramme, nous avons choisi de commencer avec un mélange modèle eau + n-propanol à pression atmosphérique pour lequel beaucoup de données sont disponibles dans la littérature, afin de vérifier la pertinence des approches microfluidiques pour l'acquisition et l'étude de ce type de diagrammes.



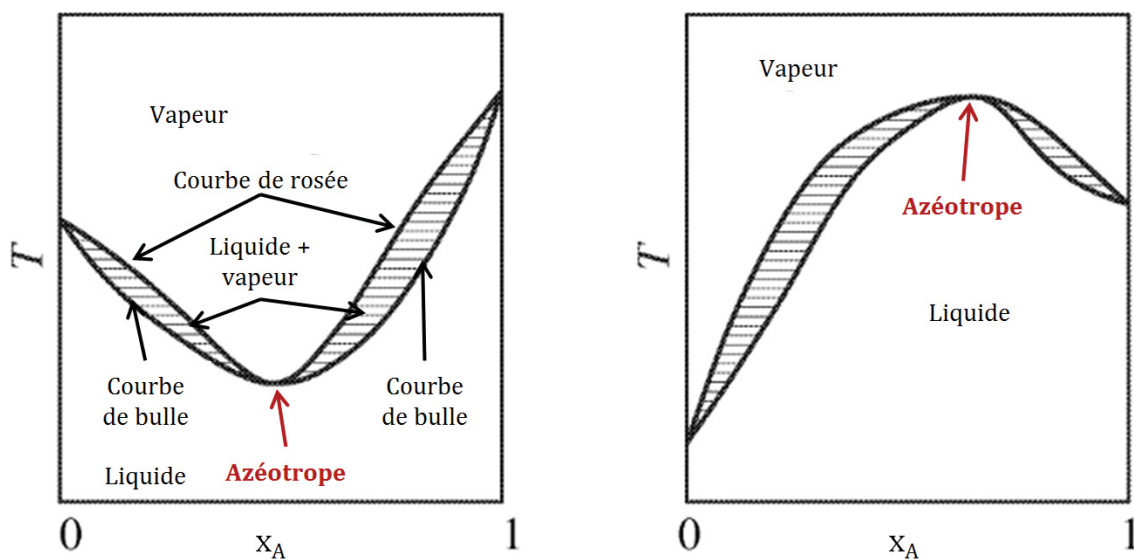


Figure 129 : Illustrations de diagrammes de phases T-x de mélanges binaires non idéaux présentant un azéotrope positif (à gauche) et négatif (à droite)<sup>164</sup>.

### 2.1.1 Mélange eau + n-propanol à pression atmosphérique

Les diagrammes de phases T-x se faisant à pression fixée, nous avons décidé de suivre le protocole de montée en température isobare by-pass ouvert, afin de limiter les incertitudes sur la pression. Les géométries des puces sont les mêmes que celles utilisées dans le chapitre précédent. Afin de limiter au maximum les sources d'incertitude, et puisque les fluides utilisés le permettent, nous avons préalablement préparé les mélanges par pesée. Cette méthode de préparation engendre une incertitude de maximum 0,8 % sur la fraction molaire de n-propanol. Sur les graphiques présentant les résultats, les barres d'erreur sur la compositions sont confondues dans les points. La méthodologie utilisée est la suivante :

- à pression atmosphérique et température ambiante, chaque solution (ayant une composition différente) est injectée dans la puce à l'état liquide ;
- la température est ensuite augmentée par pas de 1 °C toutes les 3 min ;
- l'apparition de la première bulle marque le point de bulle et la disparition du dernier film liquide marque le point de rosée ;
- la composition est changée et le protocole est répété (sur un total de 11 compositions).

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 130 (losanges rouges). Nous pouvons constater que nos points expérimentaux suivent le profil des données issues de la bibliographie. De plus, sur trois mesures consécutives de température de bulle à composition fixée, l'écart maximal mesuré est de 2 °C. Ces informations nous permettent de faire l'hypothèse qu'il n'y a pas eu d'état métastable durant ces expériences. Expérimentalement, les mélanges contenant 40 % et 50 % molaire de n-propanol se comportent comme un corps pur. C'est-à-dire que totalité du liquide transite directement à l'état de vapeur sur un pas de montée en température. Nous n'identifions pas d'intervalle de température où la coexistence des phases liquide et vapeur peut être observée.

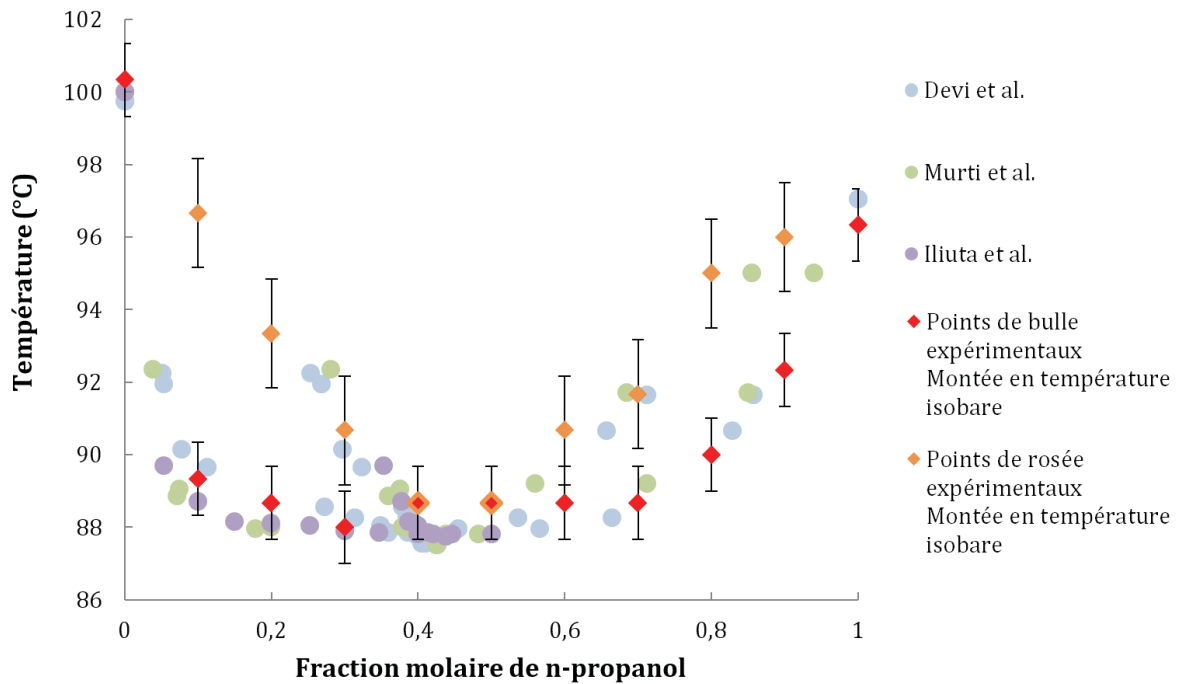


Figure 130 : Diagramme de phases T-x du système eau + n-propanol à pression atmosphérique (réalisé en deux jours). Nos points expérimentaux sont représentés par des losanges rouges (bulle), oranges (rosée) et oranges et rouges (azéotrope) tandis que les points expérimentaux issus de la littérature (Devi *et al.*<sup>165</sup>, Murti *et al.*<sup>166</sup> et Iliuta *et al.*<sup>167</sup>) sont représentés par des ronds.

Sur ce diagramme de phases, afin de quantifier la déviation des points expérimentaux avec les données de la littérature, nous avons fait le choix de séparer les points en quatre groupes. Une régression est faite sur chaque groupe pour interpoler les températures de transition pour chaque composition.

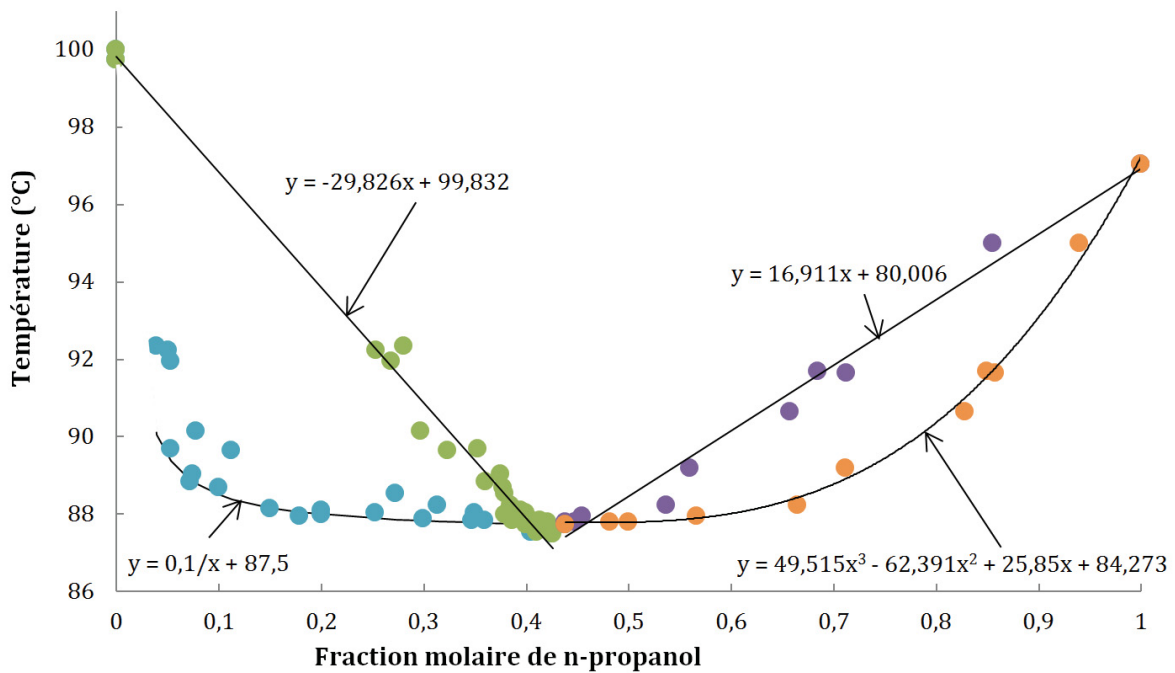


Figure 131 : Graphique représentant les régressions faites sur les quatre groupes de points des données issues de la littérature, composant le diagramme de phase T-x du système eau + n-propanol à pression atmosphérique.

Les déviations calculées sur chaque groupe sont présentées dans le Tableau 9. Nous pouvons voir que la déviation relative globale est inférieure à 1 %, ce qui est excellent. Cette approche de chauffe isobare pour la construction de diagrammes de phases T-x est donc applicable et pertinente sur des mélanges binaires présentant un azéotrope.

Tableau 9 : Valeur des déviations calculées des points expérimentaux en chauffe isobare par rapport aux données de la littérature interpolées sur le système eau + n-propanol.

Expression	Déviations moyenne (°C)	Déviations standard (°C)	Déviations relative (%)
	$\frac{\sum_1^N T_{exp} - T_{biblio}}{N}$	$\sqrt{\frac{\sum_1^N (T_{exp} - T_{biblio})^2}{N - 1}}$	$\frac{\sum_1^N \frac{ T_{exp} - T_{biblio} }{T_{biblio}}}{N}$
Points de bulle avant l'azéotrope	0,6	0,7	0,6
Points de bulle après l'azéotrope	-0,1	0,9	0,7
Points de rosée avant l'azéotrope	-0,3	0,4	0,3
Points de rosée après l'azéotrope	0,6	1,0	0,8
Global	0,2	0,7	0,6

Dans le but d'étendre la méthodologie aux conditions de haute pression permises par le banc expérimental et d'apporter de nouvelles données non disponibles dans la littérature, nous avons reproduit le protocole à 50 bar.

### 2.1.2 Mélange eau + n-propanol à 50 bar

En condition de haute pression, les données sur les équilibres liquide-vapeur sont plus rares dans la littérature. De plus, les modèles existants peuvent être limités. Ceci est le cas pour le système eau + n-propanol au-dessus de 50 bar, à l'approche et au-dessus de la pression critique du n-propanol (51,7 bar). La modélisation d'un diagramme de phases T-x à 50 bar du système eau + n-propanol est présentée sur la Figure 132 (données fournies par le département Thermodynamique et Modélisation Moléculaire R175 d'IFPEN). Ce diagramme de phases T-x a été obtenu à partir de l'équation d'état PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory). Nous constatons qu'une grande partie du diagramme est manquante pour les fractions molaires de n-propanol supérieures à 50 %. En effet, au-dessus de cette composition, les données sont aberrantes pour des raisons algorithmiques et n'ont donc pas été présentées. Un algorithme différent, plus élaboré, pourrait permettre de construire l'intégralité du diagramme. Ainsi, l'apport des approches microfluidiques peut permettre de compléter ces données rapidement.

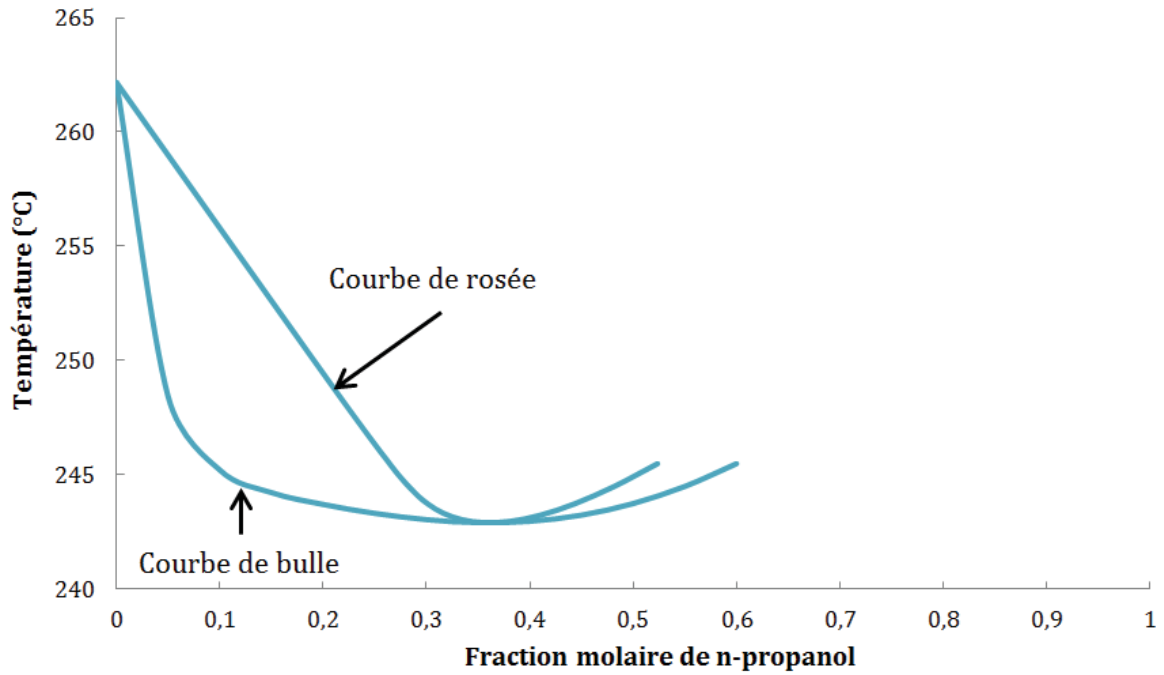


Figure 132 : Modélisation PC-SAFT du diagramme de phases T-x du système eau + n-propanol à 50 bar construit par le département Thermodynamique et Modélisation Moléculaire R175, La partie à droite de l'azéotrope ne peut pas être modélisée correctement avec les outils actuels.

Le protocole de montée en température isobare a été reproduit à une pression de 50 bar. La pression est appliquée par le BPR (Back Pressure Regulator). Les points de transition détectés optiquement sont présentés Figure 133.

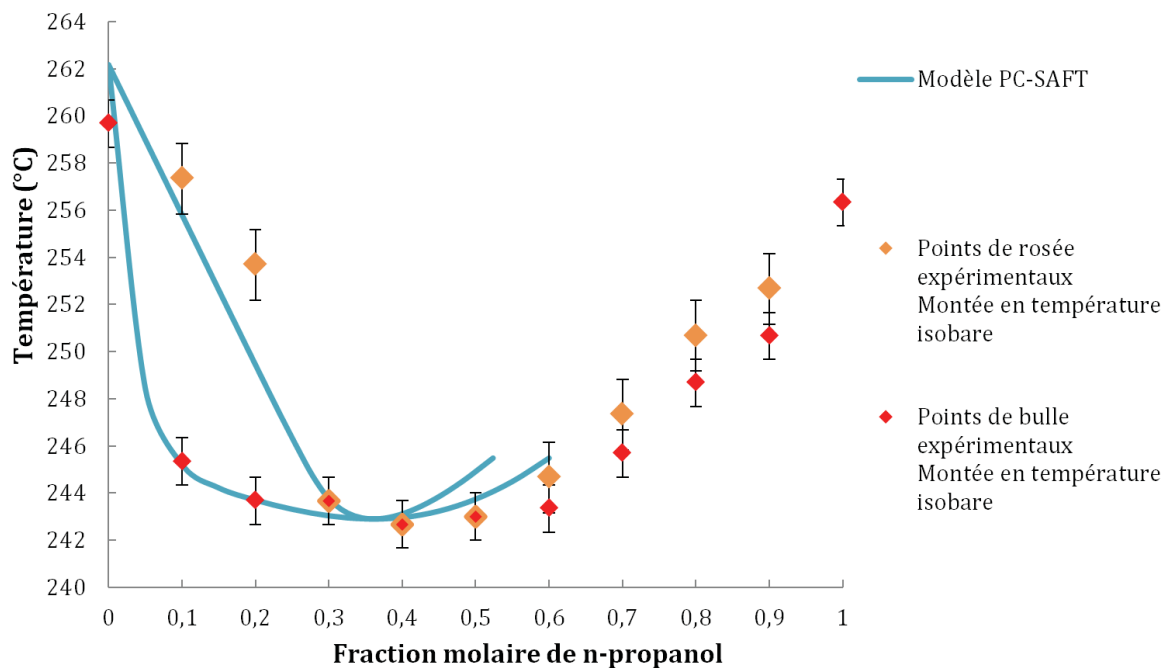


Figure 133 : Diagramme de phase T-x du système eau + n-propanol à à une pression de 50 bar (réalisé en deux jours). Les points expérimentaux sont représentés par des losanges rouges (bulle), oranges (rosée) et oranges et rouges (azéotrope) tandis que le modèle est représenté par des lignes bleues.

Expérimentalement, nous avons détecté l'azéotrope sur trois compositions (30, 40 et 50 % molaire de CO<sub>2</sub>) sur quatre séries successives de mesures. A droite de l'azéotrope, les barres d'incertitudes sur la température des points de bulle et de rosée se chevauchent. A notre connaissance, aucune donnée dans la littérature n'a été publiée sur le mélange eau + n-propanol en conditions de haute pression. Cependant, Barr-David et Dodge<sup>168</sup> ont travaillé sur un système similaire : le mélange binaire eau + 2-propanol. Leurs résultats sont présentés sous forme de diagramme de phases pression-composition (P-x) Figure 134. On constate que plus le système est chargé en 2-propanol, plus les pressions de bulle et de rosée sont proches. Graphiquement, ces points se confondent même. Ce comportement de phases sur ce mélange est similaire à celui que nous avons observé sur le système eau + n-propanol où, visuellement, sur le diagramme de phases T-x, les températures de bulle et de rosée sont distinctes mais dont les barres d'erreur se superposent.

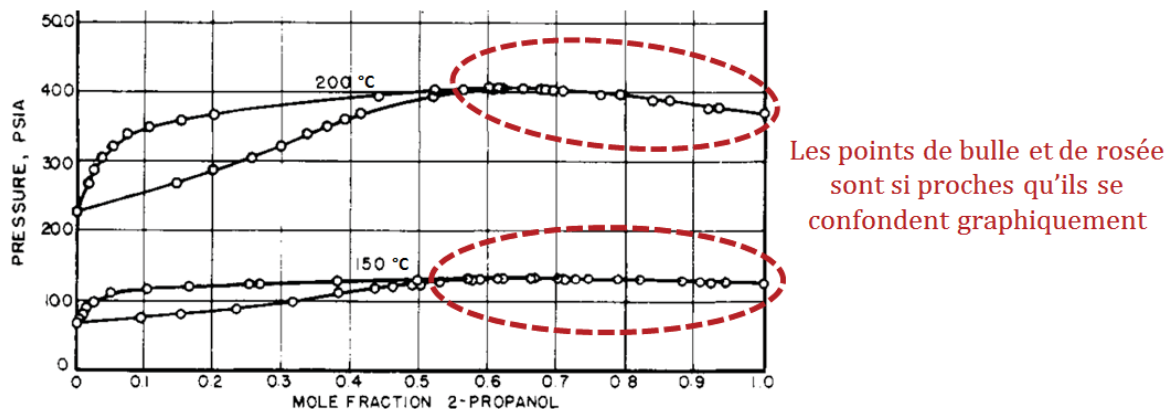


Figure 134 : Diagrammes de phases<sup>168</sup> P-x du système eau + 2-propanol à 150 °C et 200 °C. Visuellement les points de rosée et de bulle sont si proches qu'ils se confondent.

### 2.1.3 Effet de la pression sur l'azéotrope

N'ayant pas trouvé de données expérimentales en conditions HP HT sur le système eau + n-propanol dans la littérature, nous avons fait un rapprochement avec des données sur le système similaire eau + 2-propanol. En fonction des sources de la littérature, l'effet de la pression montre des tendances différentes. En effet, les résultats présentés par Wilson et Simons<sup>169</sup> montrent que la composition de l'azéotrope augmente en 2-propanol (de 66,7 % à 69,5 %) avec l'augmentation de la pression entre 0,13 et 4,12 bar alors que ceux présentés par Barr-David et Dodge<sup>168</sup> montrent que la composition de l'azéotrope diminue en 2-propanol (de 67,75 % à 64,35 %) avec l'augmentation de la pression entre 9,1 et 27,2 bar. Ces résultats (marqués par des lignes pointillées servant juste de guide visuel), ainsi que d'autres données trouvées dans la littérature sont présentés sur la Figure 135. Ils montrent la complexité d'obtention de mesures précises. En effet, la composition de l'azéotrope semble ne varier que très peu avec la pression. C'est d'ailleurs la tendance dégagée par nos résultats sur le système eau + n-propanol.

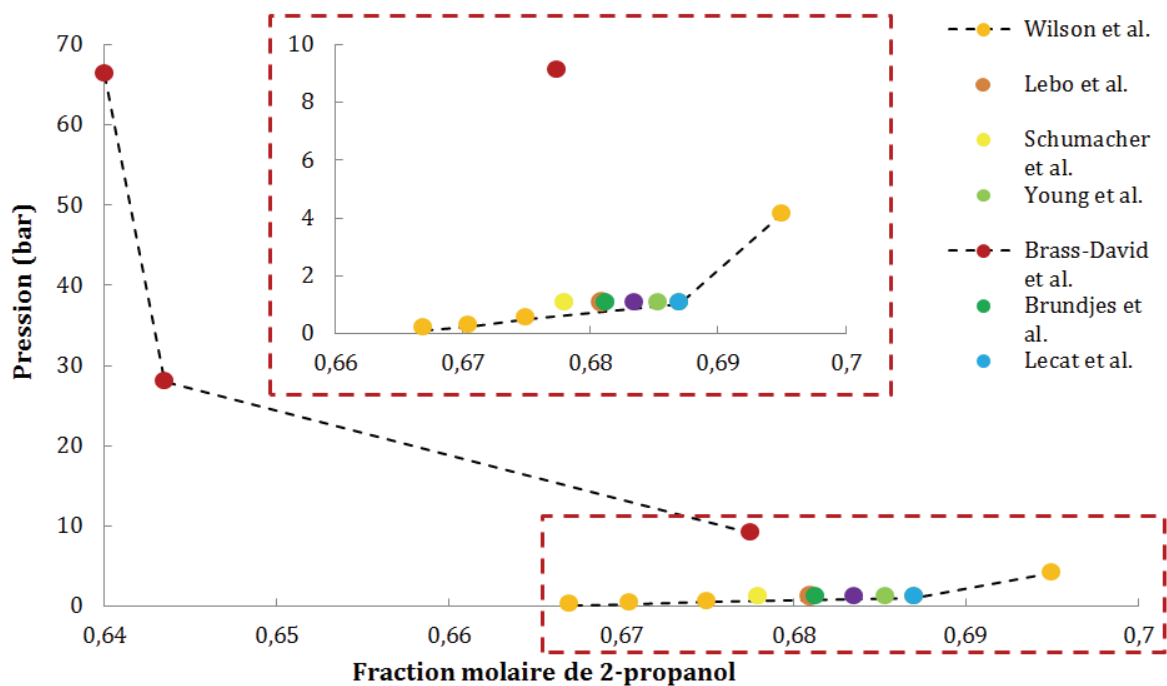


Figure 135 : Graphique présentant la pression et la composition en 2-propanol d'azéotropes rencontrés dans la littérature (Wilson *et al.*<sup>169</sup>, Lebo *et al.*<sup>170</sup>, Schumacher *et al.*<sup>171</sup>, Young *et al.*<sup>172</sup>, Barr-David *et al.*<sup>168</sup>, Brundjes *et al.*<sup>173</sup>, Lecat *et al.*<sup>174</sup>, Langdon *et al.*<sup>175</sup>) pour le système eau + 2-propanol. Les lignes pointillées ne servent ici que de guide visuel pour démarquer les points d'intérêt présentant une tendance.

Nous avons pu construire les diagrammes de phases T-x du système eau + n-propanol en appliquant la méthodologie de montée en température isobare à pression atmosphérique et à 50 bar. Lorsque que nous faisons apparaître les deux enveloppes de phases sur le même graphique T-x (Figure 136), nous pouvons constater que la composition du système au point de l'azéotrope n'est pas la même. A 50 bar, la composition du mélange azéotrope est plus faible en n-propanol qu'à pression atmosphérique. Ici, ce n'est qu'une tendance que nous observons et nous ne pouvons pas actuellement apporter plus de précision sur la composition exacte du mélange azéotrope. Cependant, nos résultats et observations suivent un comportement similaire à celui des données issues de la littérature, la composition du mélange azéotrope ne semble être que très peu dépendante de la pression.

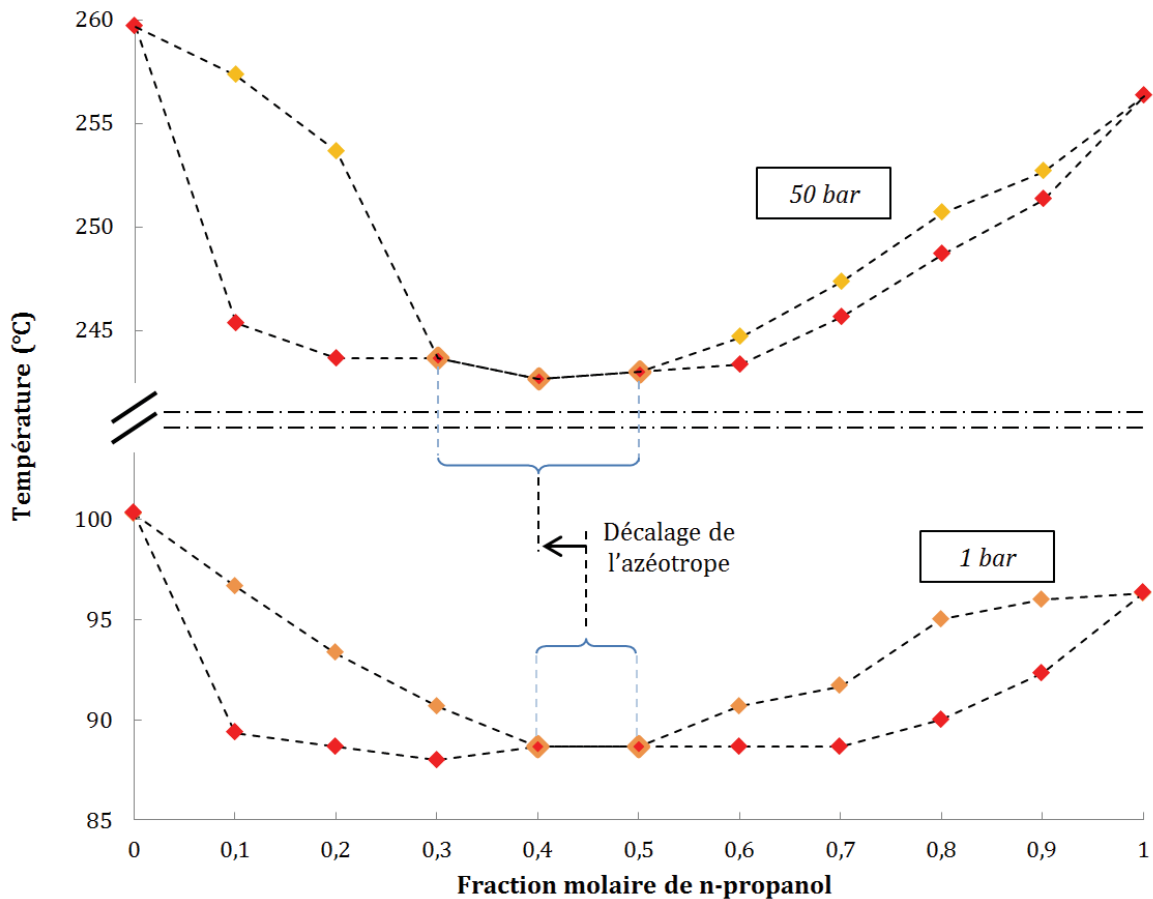


Figure 136 : Diagrammes de phases T-x obtenus expérimentalement à 1 et 50 bar en appliquant la méthodologie de chauffe isobare. On constate que la composition en n-propanol de mélange azéotrope semble diminuer avec l'augmentation de la pression. Les lignes pointillées servent de guide visuel pour une meilleure identification des points de bulle et de rosée.

Nous pourrions réduire le pas de la fraction molaire de n-propanol autour des azéotropes (expérimentaux) afin de produire plus de données expérimentales et ainsi affiner l'intervalle dans lequel se situe la composition du mélange azéotrope. Un capteur de température ayant une plus faible incertitude pourrait également être utilisé. Les conditions actuelles d'expérimentation et le protocole ne sont pas assez précis pour pouvoir proposer une loi reliant la composition de l'azéotrope et la pression.

### 3 Conclusion

L'étude du système  $\text{CO}_2 + \text{MEG}$  a montré que les méthodologies développées pour la construction de diagrammes de phases P-T présentent toujours une difficulté inhérente aux phénomènes de sursaturation. De plus, la microfluidique n'est pas toujours adaptée aux fluides visqueux.

Nous avons montré par ailleurs que la méthodologie de chauffe isobare permet de construire des diagrammes de phases T-x de mélanges binaires présentant un azéotrope à haute pression. Cette approche permet d'avoir une bonne distinction des températures de bulle et de

rosée lorsqu'elles sont séparées de plus de 2 °C. Nous pouvons déterminer la composition du mélange azéotrope dans une certaine gamme dépendante des écarts entre les températures de bulle et de rosée et de la forme de ces courbes. De la même manière, le diagramme de phases pression-composition (P-x) de tels mélanges pourrait être construit par la méthodologie de détente isotherme.

La microfluidique et les approches développées ici peuvent ainsi servir d'outils d'expérimentation haut débit afin d'avoir très rapidement des informations sur le comportement de phases d'une large gamme de fluides. Dans le cas d'un mélange, il est possible de déterminer en moins d'une journée si ce dernier est idéal ou s'il présente une composition azéotrope, et même de déterminer un intervalle de cette composition. Ces informations pourront permettre de réduire les campagnes expérimentales, plus longues et coûteuses, sur des équipements conventionnels.



# Conclusion et perspectives

---

Afin d'étudier les équilibres de phases, et de construire des diagrammes de phases liquide-vapeur, de corps purs et de mélanges binaires, dans des conditions de haute pression et de haute température, nous avons développé et utilisé des méthodologies microfluidiques. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur la détection optique des points de transition dans des microsystèmes silicium-verre jusqu'à 100 bar et 350 °C.

La microfluidique est un outil qui offre un gain de temps d'expérimentation considérable et qui permet de mesurer des propriétés thermodynamiques avec peu de volume de matière. L'atteinte des équilibres thermodynamiques étant de l'ordre de quelques millisecondes à quelques minutes en raison du rapport [Surface/Volume] élevé, le temps d'analyse est considérablement raccourci. Les progrès récents dans ce domaine permettent de faire de l'expérimentation haut débit. Il est maintenant possible de coupler les systèmes microfluidiques à des méthodes d'analyse existantes (analyse d'image, fluorescence,  $\mu$ -PIV, spectroscopie Infra-Rouge, Raman ou UV-vis) pour faire de la caractérisation *in situ*. La sélection des méthodologies ainsi que des outils microfluidiques en fonction de leur transparence, de leur résistance mécanique, thermique et chimique, et de la perméabilité des designs permet ainsi la caractérisation de propriétés et de phénomènes thermodynamiques tels que la viscosité, la densité, la tension interfaciale, les transferts de masse et les équilibres de phases, dans des conditions de hautes pression et température. L'étude bibliographique faite dans ce travail de thèse a donné lieu à la publication d'un article de revue : T.Gavoille, N.Pannacci, G. Bergeot, C. Marliere et S. Marre, « Microfluidic approaches for accessing thermophysical properties of fluid systems », *Reaction Chemistry & Engineering*, advance article, 2019, DOI : 10.1039/C9RE00130A.

Le banc microfluidique expérimental HP HT développé à IFPEN dans le cadre de cette thèse utilise des microsystèmes en conditions de haute pression et de haute température. Ce montage expérimental permet de travailler à des pressions allant jusqu'à 100 bar et des températures jusqu'à 350 °C ou 10 % sous la température d'auto-inflammation du fluide utilisé. Afin d'avoir une gestion de la thermique plus rapide et mieux adaptée à nos besoins, une évolution du montage expérimental a été réalisée en intégrant trois cartouches chauffantes dans le corps d'un nouveau holder développé spécifiquement pour ce travail de thèse. De plus, l'utilisation de pâte thermique confère un contrôle précis sur la température du microsystème avec une incertitude déterminée par celle du capteur ( $\pm 1^\circ\text{C}$  dans notre cas). La validation du banc ainsi que le développement de nouvelles méthodologies ont demandé une forte rigueur expérimentale ainsi que de nombreuses précautions à prendre d'un point de vue sécuritaire et sur la gestion de fuites. Enfin, la réalisation et l'optimisation des puces microfluidiques utilisées dans ce travail de thèse ont permis d'adapter rapidement le design des canaux selon les propriétés visées. Les matériaux choisis (silicium et Pyrex®) confèrent aux dispositifs d'excellentes propriétés thermo-mécaniques. Dans certains cas, ces microsystèmes peuvent tenir jusqu'à 400 bar et jusqu'à 400 °C, largement au-dessus des conditions limites d'utilisation fixées sur notre banc.

L'adaptation de méthodologies existantes et le développement de nouvelles approches microfluidiques pour la détection optique des transitions liquide-vapeur, liquide-[liquide+vapeur], et [liquide+vapeur]-vapeur nous a permis de construire des diagrammes de phases pression-température et température-composition pour des mélanges idéaux et non-idéaux. Nous avons détecté optiquement les points de bulle par des approches de montée en température isobare en débit nul et sous écoulement, et par détente isotherme en statique. Ces points de transition sont marqués par l'apparition de la première bulle dans la phase liquide (point de bulle) et par la disparition du dernier film liquide dans la phase vapeur (point de rosée).

Les diagrammes de phases obtenus sur le mélange binaire CO<sub>2</sub> + pentane à 79 % molaire de CO<sub>2</sub> sont en accord avec les données expérimentales issues de la littérature, et avec les modèles thermodynamiques. Ces résultats ont donc permis de valider les approches développées dans ce travail de thèse, de montée en température isobare sous débit et de détente isotherme. Un diagramme de phases pression-température de ce système peut être construit en une seule journée. Ceci représente un gain de temps d'un facteur 30 par rapport aux méthodologies conventionnelles.

Les campagnes expérimentales ont mis en évidence les avantages et les faiblesses de chaque méthodologie de montée en température isobare et de détente isotherme sur certaines zones des enveloppes de phases de mélanges (autour du cricondenbar et du cricondentherme). L'une ou l'autre des deux approches sera favorisée en fonction de l'étalement de l'enveloppe de phases. Par exemple pour une enveloppe de phases étalée sur un faible intervalle de température par rapport à sa gamme de pression, la méthode de montée en température isobare permettra d'avoir une meilleure précision sur la construction du diagramme. A l'inverse, pour une enveloppe de phases couvrant un faible intervalle de pression par rapport à sa gamme de température, la méthode de descente en pression isotherme sera préférée. Dans l'optique d'obtenir un diagramme de phases peuplé de points expérimentaux sur l'ensemble de l'enveloppe de phases avec une meilleure précision, ces deux approches peuvent être combinées.

Les diagrammes de phases obtenus sur les mélanges binaires CO<sub>2</sub> + pentane et CO<sub>2</sub> + MEG à 46 % et 6 % molaire de CO<sub>2</sub> respectivement, ont également permis de mettre en évidence et d'identifier un phénomène physique aléatoire peu documenté dans la littérature en microfluidique : l'apparition d'états métastables de sursaturation. Pour un mélange initialement à l'état liquide, ces états de sursaturation sont atteints lorsque les conditions (pression et température) théoriques d'un point de bulle sont dépassées mais qu'aucune nucléation de bulle n'est observée. Ce phénomène est d'autant plus problématique qu'il n'est ni régulier, ni reproductible. Il peut y avoir autant de résultats différents que de répétitions d'une expérience. Ce phénomène est exacerbé à petite échelle car les écoulements sont plus stables (faible nombre de Reynolds) et les volumes et surfaces mis en jeu moins importants, ce qui signifie moins de sites potentiels de nucléation par rapport à un système macroscopique. Nous avons cependant identifié des pistes pour comprendre et tenter de minimiser l'apparition de ces états métastables :

- l'hydrodynamique en est une première : des instabilités d'écoulement peuvent être sources de nucléation de bulles. Une étude sur la détection des points de transition sous écoulement autour d'un obstacle ou dans une restriction pourrait être envisagée ;
- l'historique de « vie » et l'état de surface des microsystemes en sont une seconde. Des particules en suspension, des cavités ou même des bulles piégées pouvant être sources de nucléation de bulles ;
- enfin, l'utilisation d'ultra-sons et de nouvelles géométries microfluidiques peuvent être une dernière piste.

Nous avons également présenté les perspectives de nouvelles approches pour identifier les conditions des points de bulle en utilisant la détection optique de la disparition des bulles dans la phase liquide en compression isotherme ou en diminution de température isobare.

Une étude plus complète des états métastables et le développement des nouvelles approches proposées ci-dessus permettrait d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu, des phénomènes rencontrés, et de poursuivre le développement de méthodologies innovantes associées pour la construction de diagrammes de phases.

Enfin, nous avons montré que la méthodologie de chauffe isobare permet de construire des diagrammes de phases température-composition de mélanges binaires (eau + n-propanol) présentant une composition azéotrope. Cette stratégie a été appliquée avec succès aussi bien à pression atmosphérique qu'en condition de haute pression, où l'exploitation des modèles est complexe (entraînant un des simulations incomplètes). Une série de mesures pour construire un tel diagramme peut être réalisée en moins d'une journée. Cette approche permet d'avoir une bonne distinction des températures de bulle et de rosée lorsqu'elles sont séparées de plus de 2 °C. Nous avons pu déterminer une gamme de composition pour le mélange azéotrope, dépendante des écarts entre les températures de bulle et de rosée et de la forme des courbes. De la même manière, le diagramme de phases pression-composition de tels mélanges pourrait être construit par la méthodologie de détente isotherme.

La microfluidique et les approches que nous avons développées ici peuvent ainsi servir d'outils d'expérimentation haut débit afin d'accéder très rapidement à des informations sur le comportement de phases d'une large gamme de fluides. Par exemple, dans le cas d'un mélange, il est possible de déterminer en moins d'une journée si ce dernier est idéal, mais également de définir son diagramme de phases, s'il présente une composition azéotrope et de donner un intervalle de cette composition. Ces informations pourront permettre de réduire les campagnes expérimentales, plus longues et coûteuses, sur des équipements conventionnels.

Ainsi, les outils disponibles sur le banc microfluidique développé au cours de ces travaux de thèse pourraient être associés aux méthodologies développées pour accéder à de nouvelles données thermodynamiques. Un traitement d'image en direct pourrait permettre la détection des points de transition dans le but d'automatiser les campagnes expérimentales. Par exemple, l'analyse du profil de concentration d'un co-écoulement pourrait permettre de mesurer le

coefficient de diffusion associé, tandis que la détermination de la déformation d'une goutte ou d'une bulle dans une restriction permettrait de calculer sa viscosité et la tension interfaciale. Enfin, la mesure de la perte de charge générée le long du microsysteme donnerait accès à la viscosité et la densité du mélange. Toutes ces approches existant dans la littérature pourraient être combinées sur le banc microfluidique HP HT à IFPEN afin d'avoir accès à plusieurs données thermodynamiques en une seule expérimentation.