EDP SCIENCES

LES CAHIERS DE FORMULATION VOL. 13

ÉNERGIE ET FORMULATION

COORDONNÉ PAR JEAN PAUL CANSELIER

sfc
Groupe Formulation

Énergie et formulation

Énergie et formulation

Production et transports de l'énergie, carburants et lubrifiants, propergols, interaction énergie-matière, énergie électrique

Ouvrage coordonné par
Jean Paul Canselier

EDP SCIENCES

17 avenue de Hoggar
Parc d'activités de Courtaboeuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

ISBN : 2-86883-844-8

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© 2005, EDP Sciences

Sommaire

Préface
Jean Paul CANSELIER.....3

I : Production et transport de l'énergie (combustibles fossiles)

Emulsification de bruts extra-lourds : un cas typique de Génie de la Formulation
Jean-Louis SALAGER, María-Isabel BRICEÑO, Shirley MARFISI,
Gabriela ALVAREZ.....5

La formulation des coulis de ciment mis en oeuvre dans la construction des puits de pétrole
Bruno DROCHON.....26

Inhibition de la formation ou de l'agglomération des hydrates de gaz
par utilisation de polymères ou de tensioactifs
Christophe DICHARRY, Marie-line ZANOTA, Alain GRACIAA, Jean LACHAISE...35

II : Carburants et lubrifiants

Additifs de dépollution des émissions Diesel
Bruno TOLLA, Gilbert BLANCHARD, Pierre MACAUDIERE.....45

Les lubrifiants pour automobiles
Bernard SILLION 57

Dispersion de concentrés de fluides de coupe aqueux modèles dans de l'eau dure
Christophe DICHARRY, Henri BATALLER, Saliha LAMAALLAM, Jean LACHAISE.69

Caractérisation des particules de noir de carbone dispersées en milieux aqueux et organique
Amane JADA, Hassan RIDAOUI, Jean-Baptiste DONNET.....78

III : Propergols et explosifs

Des boosters d'Ariane 5 au gonflage des sacs airbag : évolution
d'un matériau énergétique et de son process
Georges CHOUNET.....84

IV : Interaction énergie-matière en formulation

Ultrasons et Formulation : préparation de systèmes dispersés
Jean Paul CANSELIER.....101

V : Energie électrique et formulation

Les matériaux pour piles à combustibles
Gérard GEBEL..... 120

Synthèse sous champ micro-onde et caractérisation de chromite de lanthane strontium dopé utilisé comme anode de pile à combustible SOFC
Lionel COMBEMALE, Denis CHAUMONT, Gilles CABOCHE, Didier STUERGA...132

Synthesis and characterization of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ thin films from polymeric precursors
Manuel GAUDON, Christel LABERTY-ROBERT, Florence ANSART, Philippe STEVENS.....141

Une expérience de « collaboratoire » : la plate-forme de veille et d'animation du réseau PACo
Mylène LEITZELMAN, Nathalie DUPUY, Jacky KISTER, Daniel CLEMENT, Françoise BARBIER..... 148

Dispersions aqueuses des particules de silice couvertes avec la fraction polaire d'une huile minérale
Amane JADA, Abdelouahed AIT CHAOU.....158

Index des sujets.....169

Les Cahiers de Formulation : sommaires des volumes précédents.....171

Préface

Si le rôle de la formulation est absolument évident dans la préparation conduisant à la mise à disposition et à la commercialisation de produits d'usage destinés à l'industrie ou au "grand public" (les consommateurs), sa fonction n'apparaît pas a priori aussi facilement dans la production, le transport ou l'utilisation de l'énergie. En y regardant de plus près, cependant, on s'aperçoit que la plupart des formes sous laquelle est contenue, transformée ou distribuée l'énergie sont tributaires de la formulation. Dans le domaine des combustibles fossiles citons, d'amont en aval, les fluides de forage, les coulis de ciment, les émulsions pour le transport des bruts, les inhibiteurs d'hydrates de gaz, et les additifs pour carburants et lubrifiants divers. Les moteurs des fusées fonctionnent à l'aide de propergols et ces carburants extrêmement énergétiques sont à rapprocher des explosifs, utilisés entre autres sous forme émulsionnée ou dans des compositions pyrotechniques. La sécurité des centrales nucléaires nécessite des gels et des mousses pour la décontamination. La fourniture d'énergie électrique par les accumulateurs, les piles à combustibles ou les cellules photovoltaïques fait également appel à la formulation de nouveaux fluides ou de matériaux originaux. Enfin, il ne faudrait pas négliger l'aspect complémentaire de la relation énergie-formulation, c'est-à-dire le rôle spécifique de certaines formes d'énergie (acoustique, rayonnante) dans la préparation de produits formulés.

Le sujet "Energie et Formulation", abordé par le Groupe Formulation de la Société Française de Chimie lors de ses 10es Journées à Toulouse les 17 et 18 Novembre 2003 s'est donc révélé d'une grande richesse. La plupart des thèmes énumérés ci-dessus y ont été traités et cet ouvrage rassemble la majorité des conférences et des communications affichées présentées à cette occasion par des universitaires et des industriels. Il est vraisemblablement difficile de trouver, regroupée en un tel volume de format réduit, une série d'articles consacrés à la formulation dans le domaine de l'énergie. Les organisateurs remercient donc vivement les auteurs qui ont accepté de rédiger les textes correspondant à leurs interventions.

Comme à l'habitude, le lecteur reconnaîtra ici une démarche pluridisciplinaire et transversale, dans laquelle Chimie, Physicochimie et Génie des Procédés sont étroitement associés pour concevoir et fabriquer des produits formulés aux propriétés d'usage hautement spécifiques.

La rencontre de chercheurs et d'ingénieurs issus de secteurs d'activité différents, la confrontation des méthodologies employées a su favoriser les échanges entre les spécialistes de différents domaines, les fournisseurs d'équipement et les étudiants ou jeunes diplômés.

Je tiens à remercier le Comité Scientifique présidé par Armand Lattes ainsi que l'ensemble du Comité d'Organisation que j'ai eu l'honneur d'animer, sans oublier, bien sûr, les établissements et organismes qui ont bien voulu parrainer cette manifestation (Société Française de Génie des Procédés, Groupe Français des Polymères) ou nous ont aidés par leurs subventions : l'Université Paul Sabatier, l'Institut Français du Pétrole, le Conseil Régional Midi-Pyrénées, l'Union des Industries Chimiques de Midi-Pyrénées, la Société Formulaction et l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Jean Paul CANSELIER
Laboratoire de Génie Chimique
ENSIACET-INP Toulouse
Responsable des publications du Groupe Formulation de la SFC

Emulsification de bruts extra-lourds : Un cas typique de Génie de la Formulation

Jean-Louis SALAGER, María-Isabel BRICEÑO, Shirley MARFISI, Gabriela ALVAREZ

Laboratoire de Formulation, Interfaces, Rhéologie et Procédés (FIRP),
Ecole de Génie Chimique, Université des Andes, Mérida, 5101 Venezuela
firp@ula.ve

RESUME : L'accumulation considérable de pétroles extra-lourds (ou bitumes) dans la plaine de l'Orénoque située à l'est du Venezuela est devenue à la fin des années 1970 une source attractive de matière première pour produire des bruts synthétiques. En ce qui concerne l'acheminement vers la mer de ces hydrocarbures de densité voisine de celle de l'eau et de viscosité considérable, le transport sous forme d'une émulsion H/E s'est avéré l'alternative la plus prometteuse, une fois résolu le problème paradoxal de formuler une émulsion à la fois stable durant le transport et facile à casser à la sortie de l'oléoduc.

La chute du prix des bruts conventionnels dans les années 1980 changea la donne, et la Société nationale *Petróleos de Venezuela* décida d'utiliser l'expertise acquise en matière d'émulsions de bitume pour développer un combustible émulsifié capable de concurrencer le charbon comme source d'énergie pour les centrales thermoélectriques. Ainsi naquit l'Orimulsion™, dont la combustion fut testée pour la première fois en 1985. La première formulation commercialisée à la fin des années 1980 comportait 70% de brut sous forme de gouttes d'environ 15 µm dispersées dans de l'eau contenant des sels de magnésium, l'émulsion étant stabilisée par un surfactif nonionique polyéthoxylé.

Les recherches universitaires et industrielles qui suivirent dans les années 1990 réussirent à produire les connaissances fondamentales et le savoir-faire pratique nécessaire pour faire évoluer la formulation et la fabrication en fonction de contraintes croissantes, tant du point de vue de la performance comme combustible que des spécifications plus exigeantes du point de vue de la stabilité du produit et des risques de pollution. On retrace pas à pas comment l'adaptation de la formulation physico-chimique combinée à de nouveaux procédés d'émulsification en régime transitoire a permis l'évolution jusqu'à la quatrième génération d'Orimulsion™, tout à la fois plus stable, moins coûteuse, plus calorifique et moins visqueuse.

MOTS-CLES : pétrole brut, hydrocarbure, bitume, émulsion, combustible

1. INTRODUCTION : LES PETROLES BRUTS EXTRA-LOURDS

Les réserves mondiales de pétroles bruts lourds (densité < 20 °API) et extra-lourds (densité < 10 °API) se situent autour de 600 milliards de barils [1] avec un taux de récupération de l'ordre de 10% des hydrocarbures en place, ce qui signifie que, pour peu que la récupération s'améliore grâce à de nouvelles techniques, elles atteindront les réserves de bruts conventionnels qui sont

aujourd'hui autour de 750 milliards de barils. La majeure partie des réserves de bruts extra-lourds se trouve dans les gisements du nord canadien (Athabasca, Cold Lake, Lloydminster) et dans la ceinture bitumineuse de l'Orénoque (Cerro Negro, Hamaca, Zuata), une série de gisements qui s'étend sur 700 km de long et 150 km de large dans l'est du Venezuela [2]. Dans les deux cas, il s'agit de pétroles qui sont restés piégés pendant des millons d'années à faible profondeur et qui ont été biodégradés par des microorganismes. Les n- et iso-alcanes ont pratiquement disparu de ces pétroles qui contiennent surtout des polyaromatiques, avec un rapport hydrogène-carbone (H/C) voisin de l'unité. Ils sont très visqueux (η > 100 Pa.s) et donc difficiles à transporter jusqu'au lieu de traitement ou de conversion. Ils se trouvent dans des sables non consolidés de haute perméabilité, ce qui rend leur production relativement aisée. Toutefois, étant donné la différence de climat, ils sont produits par des techniques minières au Canada, et par des méthodes conventionnelles d'extraction des bruts lourds (injection de vapeur ou de diluant) au Venezuela.

Tableau 1 : Propriétés des pétroles bruts extra-lourds de l'Orénoque [3,4]

Gravité 8-12 °API (biodégradé)
Viscosité 5-25 Pa.s à T et P du gisement
Pression de fond 50-100 bar à 50-70°C
Gas/huile 100-150 ft^3/Bl
SARA (%) 10-20 / 40-50 / 30-40 / 10-20
Soufre 3-4 %
Vanadium 40-400 ppm

Etant donné les réserves considérables de ces bruts extra-lourds, et leur coût de production relativement bas (3-4 $/baril) on a cherché à les valoriser, en particulier quand le prix des bruts conventionnels dépasse les 20 $ le baril. Ces bruts lourds peuvent être améliorés en augmentant le rapport H/C par différentes méthodes. La plus compétitive sur le plan économique et la seule exploitée à l'heure actuelle est la cokéfaction retardée, qui s'apparente à la cokéfaction de la houille de la fin du XIXe siècle, à savoir la pyrolyse non catalytique. Un million de barils de brut synthétique est ainsi produit par jour au Canada et au Venezuela, où la Compagnie française Total a des intérêts dans la Société Sincor. Cette méthode produit 70% de brut synthétique de 15-20 °API, quelques pourcents de soufre et un résidu de coke de l'ordre de 30%, qu'il est difficile d'écouler en particulier à cause de la forte teneur en métaux, surtout le vanadium, qui empêche de l'utiliser pour la fabrication d'anodes métallurgiques.
D'autres procédés de conversion sont à l'étude comme les procédés d'hydrogénation catalytique, mais ils ne sont pas compétitifs pour l'instant, en particulier à cause de la forte pression en hydrogène qu'ils exigent. Récemment, le centre de recherche (INTEVEP) de la Société nationale *Petroleos de Venezuela Sociedad Anónima* (PDVSA) a introduit un procédé d'aquathermolyse [5] dans lequel l'hydrogène est formé *in situ* dans le réacteur par décomposition de l'eau et dont les conditions opérationnelles sont bien moins sévères que

l'hydrogénation catalytique conventionnelle. Ces méthodes introduisent un catalyseur complexe, à la fois pour décomposer l'eau et pour hydrogéner, sous forme d'une mini-émulsion eau-dans-huile, dont les gouttes contiennent des sels métalliques qui se tranforment en grains catalytiques lors de la réaction. Une fois mise au point, cette méthode pourrait supplanter la cokéfaction retardée car elle évite de produire du coke en quantité considérable ; toutefois il est probable que quelques années de recherche et développement seront encore nécessaires avant sa commercialisation.
La deuxième voie, actuellement utilisée par la filiale *Bitúmenes del Orinoco* (BITOR) de PVDSA pour commercialiser les bruts lourds de l'Orénoque, est leur mise en émulsion pour produire un combustible liquide, substitut du charbon pour centrales thermoélectriques et autres applications [6]. On n'est toutefois pas arrivé à ce conditionnement de façon directe. Au début des années 80, les pétroliers vénézuéliens se sont attaqués au problème du transport des bruts extra-lourds de la zone de l'Orénoque jusqu'à la côte de la mer des Caraïbes située à 300 km des gisements. Parmi d'autres alternatives techniques (dilution et chauffage) [3-4] pour abaisser la viscosité à une valeur acceptable (0,5 Pa.s) pour le pompage, le transport sous forme d'une émulsion H/E s'est révélée la plus prometteuse, une fois résolu le problème paradoxal de formuler une émulsion à la fois stable durant le transport en oléoduc et facile à casser à sa sortie.
La chute du prix des bruts conventionnels au milieu des années 1980 changea la donne, et PDVSA décida d'utiliser l'expertise acquise en matière d'émulsions de bruts extra-lourds pour développer un combustible émulsifié capable de concurrencer le charbon comme source d'énergie pour les centrales thermoélectriques. Ainsi naquit le produit Orimulsion™ (ou émulsion du brut de l'Orénoque), dont la combustion fut testée pour la première fois en 1985 [7]. La première formulation commercialisée à la fin des années 80 comportait 70% de brut sous forme de gouttes d'environ 15 μm dispersées dans de l'eau contenant des sels de magnésium, l'émulsion étant stabilisée par un surfactif non ionique polyéthoxylé [6, 8-10].
Les recherches universitaires et industrielles qui suivirent dans les années 90 réussirent à produire les connaissances fondamentales et le savoir-faire pratique nécessaire pour faire évoluer la formulation et la fabrication en fonction de contraintes croissantes, tant du point de vue de la performance comme combustible que des spécifications plus exigeantes du point de vue de la stabilité du produit et des risques de pollution [11-12].

2. ALTERNATIVES DE TRANSPORT - ASPECTS RHEOLOGIQUES

Les bruts extra-lourds sont relativement fluides à la température de gisement (voir tableau1) mais ils sont toutefois trop visqueux pour être transportés tels quels, même dans les conditions du climat tropical de l'Est du Venezuela où la température ne baisse pas au-dessous de 20°C la nuit.

La première alternative pour réduire la viscosité est de transporter le brut chauffé. Par exemple [11], on constate que le brut Cerrro Negro (9° API) a une viscosité de 100 Pa.s à 30°C, 10 Pa.s à 50 °C, et 5 Pa.s autour de 60 °C. Il faudrait donc le maintenir à une température supérieure à 75 °C pour être en dessous de la limite de 4-5 Pa.s qu'exige le transport par oléoduc. Bien que cette température ne soit pas très élevée, elle se situe toutefois 60°C au-dessus de la température minimale que peut produire la pluie à la surface métallique d'un oléoduc dans la plaine de l'Orénoque, et elle exige d'installer une isolation thermique qui permette non seulement de réduire les pertes énergétiques opérationnelles, mais aussi d'éviter un refroidissement trop rapide en cas d'arrêt du pompage. Ces considérations augmentent considérablement le coût de l'installation sans compter le coût de chauffage et réchauffage tous les 100 km [13-14].

La deuxième alternative est la dilution du brut extra-lourd avec un solvant de faible viscosité. Avec 25% d'un diluant de 25°API, on obtient une viscosité de l'ordre de 5 Pa.s autour de 30°C [3]. Toutefois, la zone de la ceinture bitumineuse de l'Orénoque ne possède pas de champs de bruts légers, et de toute façon, un mélange d'un brut léger avec un extra-lourd dévalorise notablement le léger, ce qui n'est pas intéressant au Venezuela, pays qui produit surtout des bruts lourds. Il faudrait donc envisager l'utilisation d'un diluant récupérable et recyclable, qui devrait être séparé du brut extra-lourd après transport, et renvoyé par un oléoduc de retour sur les champs de production. Au début des années 1980, cette méthode n'a pas été retenue à cause des investissements qu'elle représentait, sans compter les frais de séparation du diluant [15].

Après avoir examiné la possibilité d'un écoulement stratifié ou annulaire [16-18], ces alternatives ont été écartées parce qu'on ne peut pas assurer leur stabilité en présence d'un terrain accidenté et donc de nombreux coudes sur un oléoduc soumis de plus à une température de surface variable d'un endroit à l'autre, c'est-à-dire à des effets qui produisent des mélangeages inévitables. Le choix s'est donc porté sur le transport émulsifié, qui avait fait ses preuves dans les années 1960 pour transporter des bruts paraffiniques [19-24] et avait trouvé un regain d'intérêt au début des années 1980 [25-28].

Les études rhéologiques réalisées [8, 9, 29-31] montrèrent une grande similitude avec des suspensions ou des émulsions H/E d'autres produits huileux, presque indépendamment de la viscosité de l'huile. Autrement dit la forte viscosité du brut extra-lourd n'introduisait pas de changement notable du point de vue rhéologique et les études publiées dans la littérature pouvaient servir de base [32-33].

Comme pour n'importe quelle dispersion, la viscosité des émulsions de bruts extra-lourds augmentait avec le contenu de phase interne de façon exponentielle (Figure 1) suivant une loi qui peut s'exprimer en première approximation par l'expression de Krieger-Dougherty [34] de la viscosité relative pour une suspension de sphères rigides :

$$\eta_r = (1-\phi/\phi_M)^{-[\eta]\phi_M} \qquad [1]$$

où ϕ est la fraction de phase dispersée, ϕ_M la valeur maximale de cette fraction (arrangement compact) souvent équivalente à la valeur de l'arrangement le plus concentré où se produit l'inversion ϕ_M et ϕ_{inv}, et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, qui est 2,5 pour une suspension de sphères rigides.

Une autre expression est celle de Pal et Rhodes [35-36]

$$\eta_r = \left[1 + \frac{\phi/\phi_{100}}{1.187 - \phi/\phi_{100}} \right]^{2,49} \qquad [2]$$

où ϕ_{100} est la fraction de phase interne pour laquelle η_r = 100.

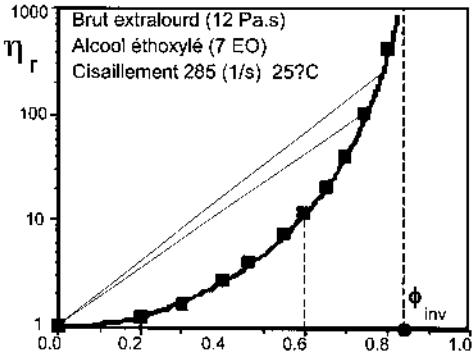


Figure 1 : Variation de la viscosité apparente (à 285 1/s) d'une émulsion de brut extra-lourd (70%) dans l'eau, stabilisée par un alcool éthoxylé hydrophile (EON moyen = 7)

Ces lois peuvent être utilisées pour interpoler des résultats dans des conditions similaires ; en revanche, elles sont insuffisantes pour réaliser des prédictions, car la viscosité des émulsions dépend de bien d'autres facteurs, même si elles indiquent une croissance très rapide de la viscosité dès qu'on dépasse 65-75% de phase interne.
En tout état de cause, il est bien connu que les systèmes dispersés deviennent non newtoniens dès que les fragments de matière interagissent notablement entre eux. Pour des émulsions possédant des gouttes de l'ordre de 5-15 µm, le comportement non newtonien, en l'occurrence pseudoplastique (indice de fluidité n < 1), devient évident au-delà de 50% de phase interne et est très marqué à partir de 70% même si l'émulsion est polydispersée comme dans le cas des rhéogrammes log-log de la figure 2.

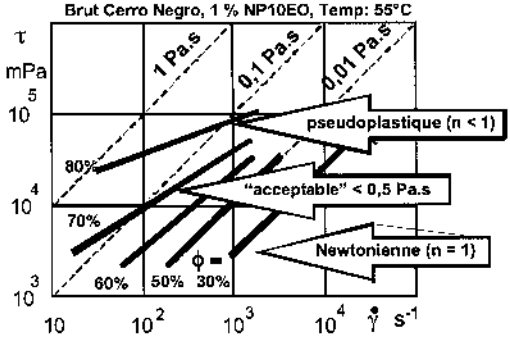


Figure 2 : Rhéologies d'émulsions de brut extra-lourd dans l'eau pour différents ratios de phase interne.

Si les gouttes sont plus petites et/ou monodispersées, on peut observer des déviations au comportement newtonien à moins de 40% de contenu de phase interne, avec une augmentation considérable de la valeur de la viscosité. Si on veut atteindre un pourcentage de brut de 70%, ce qui est un minimum pour des raisons de contenu énergétique d'un combustible, il est donc impératif d'utiliser des émulsions de diamètre moyen relativement élevé (>10 μm) et une distribution de diamètre de gouttes polydispersée, voire bimodale [37].
Dans les procédés actuels, la bimodalité permet de réduire systématiquement la viscosité comme l'indique la figure 3, où deux émulsions de même contenu de phase interne (70%) sont mélangées en différentes proportions. On voit que dans un des cas on peut obtenir une réduction notable de viscosité sur une plage de composition très étendue allant de 10 à 60% d'émulsion fine. Par contre, dans l'autre cas, la viscosité du mélange varie presque linéairement. Les deux cas de la figure 3 corroborent ce qu'ont montré des études récentes, à savoir que l'effet

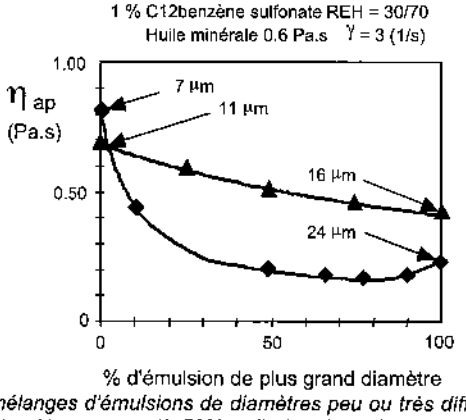


Figure 3 : Viscosité de mélanges d'émulsions de diamètres peu ou très différents, Les valeurs de diamètre indiquent le diamètre moyen (à 50% vol) des émulsions qui forment les mélanges

réducteur de viscosité apparaît quand les diamètres moyens des deux émulsions sont suffisamment différents (au moins un facteur 3) et quand les modes de distributions de taille de goutte des deux émulsions sont complètement séparés [38].
Revenant à la figure 2, on peut noter qu'un comportement légèrement pseudoplastique comme dans le cas de l'émulsion contenant 60% d'huile, n'est pas gênant en lui-même et est même parfois favorable puisqu'il permet de transporter une émulsion moins visqueuse en augmentant le pompage. Toutefois, ce comportement devient un inconvénient en cas d'arrêt du pompage, car on doit alors affronter un surcroît de viscosité considérable au faible cisaillement que l'on rencontre au redémarrage.
D'autres phénomènes caractéristiques des milieux dispersés compliquent aussi les choses : par exemple, le glissement à la paroi qui est plus ou moins relié à la rugosité de la surface ou à la formation d'une microhétérogénéité de composition, en particulier un surcroît de phase externe près de la frontière solide [39]. On a montré de façon convaincante que les forces de Van der Waals qui produisent la floculation des gouttes ont donc tendance à les rapprocher, ce qui s'accompagne de l'expulsion de la phase externe vers la paroi de l'oléoduc. Ce mécanisme, appelé épuisement osmotique (en anglais *depletion*) est mis à profit lors de la floculation des gouttes de bitume quand une émulsion d'asphalte se casse [40]. Il se produit lentement et dans un oléoduc il peut n'être apparent qu'après plusieurs dizaines de kilomètres de transport laminaire [41]. Ceci produit parfois des effets curieux, par exemple une augmentation du débit au bout de quelques heures de pompage sans variation de perte de charge.
Prendre en compte tous ces effets et les maîtriser est en soi-même un travail difficile d'étude d'un milieu de rhéologie complexe, mais il n'est toutefois pas suffisant car le transport émulsionné implique des contraintes additionnelles, en particulier concernant la stabilité de la dispersion, que l'on ne peut résoudre qu'en manipulant la formulation et la température, voire le procédé de fabrication.

3. TRANSPORT EN EMULSION : FORMULATION PHYSICO-CHIMIQUE

Dans le transport émulsionné de bruts lourds on doit résoudre une situation paradoxale. Il faut en effet d'une part former une émulsion suffisamment stable pour qu'elle ne coalesce pas durant le transport ou un éventuel arrêt de pompage, ou même durant un stockage temporaire, et d'autre part pouvoir casser l'émulsion à destination de façon à séparer le brut et l'eau aussi complètement et facilement que possible. Ces exigences ne sont pas aussi antagonistes qu'elles le paraissent car on peut les énoncer d'une manière quelque peu différente qui laisse entrevoir la solution au problème du transport émulsionné: *l'émulsion doit être stable dans les conditions de transport et éventuellement de stockage temporaire, mais elle doit pouvoir se casser facilement si on change quelque chose qui ne peut se produire spontanément, mais qui est le fait d'une action extérieure contrôlée de façon précise.*

On va donc examiner les phénomènes susceptibles de se produire spontanément ou accidentellement, et protéger l'émulsion contre ces aléas. Il faut aussi trouver une action contrôlable qui soit susceptible de produire la rupture à peu de frais.
Il convient de rappeler brièvement la phénoménologie associée à la formulation des émulsions. On se contentera de signaler les aspects les plus importants et de renvoyer le lecteur aux textes pédagogiques qui décrivent en détail les effets de la formulation, de la composition, de la concentration de surfactif et de l'agitation sur les propriétés des émulsions et sur la possibilité d'inversion de celles-ci [11, 42-45].
La formulation physico-chimique dépend des interactions des différents composés présents dans le système, c'est-à-dire de façon simplifiée le surfactif, l'eau et l'huile. Depuis l'énoncé de la règle de Bancroft et de la théorie du coin de Langmuir, il y a environ un siècle, on sait que c'est l'affinité relative du surfactif pour l'eau et pour l'huile qui intervient pour produire une certaine courbure interfaciale et donc un certain type d'émulsion. Cette affinité relative à été exprimée de façon numérique par des paramètres empiriques comme le bilan hydrophile-lipophile (HLB) de Griffin, ou par des concepts fondamentaux comme le rapport R de Winsor qui relie directement le comportement de phase du système surfactif-eau-huile à l'équilibre au concept de formulation généralisée [46]. Entre ces deux extrêmes, on trouve la température d'inversion de phases (PIT) de Shinoda [47] qui allie des aspects fondamentaux et expérimentaux, et qui tient compte de la plupart des variables mises en jeu, bien que limitée aux systèmes non ioniques, et le paramètre de déviation Hydrophile-Lipophile (HLD) [48] qui est une généralisation adimensionnelle de la différence d'affinité du surfactif pour l'eau et pour l'huile (SAD) [49] c'est-à-dire la variation de potentiel chimique standard quand une molécule de surfactif passe de la phase eau à la phase huile, qui est reliée au coefficient de partage du surfactif entre l'huile et l'eau (C_O/C_W) sous réserve que les coefficients d'activité soient voisins de l'unité:

$$SAD = -m^\circ_O - (-m^\circ_W) = m^\circ_W - m^\circ_O = RT \ln (C_O / C_W) \qquad [3]$$

Pour les systèmes contenant des surfactifs ioniques la forme adimensionnelle HLD ou déviation hydrophile-lipophile s'exprime de la façon suivante en fonction des variables de formulation :

$$HLD = \frac{SAD - SAD_{ref}}{RT} = \ln S - K\,ACN - f(A) + \sigma - a_T\,\Delta T \qquad [4]$$

Pour les systèmes contenant des surfactifs non ioniques polyéthoxylés, l'expression est légèrement différente :

$$HLD = \frac{SAD - SAD_{ref}}{RT} = \alpha - EON + b\,S - k\,ACN - \phi(A) + c_T\,\Delta T \qquad [5]$$

où S est la salinité de la phase aqueuse exprimée en % en poids de NaCl, ACN (en anglais *Alkane Carbon Number*) un paramètre caractéristique de l'alcane, f(A) et ϕ(A) des fonctions du type et de la concentration d'alcool, σ et α des paramètres caractéristiques du surfactif, EON le nombre moyen de groupes oxyde d'éthylène par molécule de surfactif polyéthoxylé, ΔT la déviation de température par rapport à la référence (25 °C), b, k, K, a_T et c_T des constantes qui dépendent de la nature des substances. SAD_{ref} est la valeur de SAD qui produit la formulation appelée optimale, c'est-à-dire la formulation pour laquelle la tension interfaciale passe par un minimum extrêmement bas (quand on change une des variables de formulation de façon monotone – le long d'un balayage de formulation).

Cette formulation optimale, qui correspond à HLD = 0, est en général associée à l'obtention d'un système triphasique dans lequel une microémulsion est en équilibre avec des phases eau et huile en excès [50-51]. Ces relations peuvent aussi s'utiliser pour des systèmes contenant des huiles autres que les alcanes et des électrolytes autres que le chlorure de sodium. Les paramètres caractéristiques ont été déterminés pour une grande variété de systèmes [49, 52-54].
On constate que les expressions de HLD dépendent linéairement des variables de formulation utilisées pour définir le système, ce qui permet de suivre facilement leurs effets respectifs. Ainsi une augmentation de salinité tend à augmenter HLD, c'est-à-dire à favoriser les interactions du surfactif avec la phase huile au détriment de ses interactions avec la phase aqueuse. Une augmentation de température produit une augmentation de HLD pour un système non ionique et une diminution pour un système ionique. Dans ce qui suit, on indiquera seulement la variation de HLD, comme variable de formulation généralisée, laquelle peut être obtenue en changeant n'importe laquelle des variables indiquées dans les expressions [4] et [5].

Outre la formulation, l'effet le plus important sur les propriétés des émulsions est le rapport eau-huile. En conséquence on utilise des cartes bidimensionnelles qui prennent en compte les effets combinés de la formulation et de la composition eau-huile [55]. La figure 4a indique la ligne d'inversion standard, c'est-à-dire la frontière entre les régions ou l'on obtient de émulsions à phase externe eau ou à phase externe huile. Dans la zone centrale, où le rapport eau/huile est voisin de l'unité (A), la ligne d'inversion suit la ligne HLD=0 et le type d'émulsion est directement associé à la formulation: H/E pour HLD<0 (notation +) et E/H pour HLD>0 (notation -). Dans les zones extrêmes qui contiennent soit beaucoup d'eau (C) soit beaucoup d'huile (B), c'est le rapport eau-huile qui domine, et c'est la phase en plus grande proportion qui est la phase externe. Les régions C+ et B- sont qualifiées d'anormales car il existe un conflit entre l'effet de la formulation et l'effet de la composition eau/huile sur le type d'émulsion. Ce conflit est d'ailleurs généralement résolu spontanément de manière élégante sous forme d'une émulsion multiple ou double dans laquelle les gouttes contiennent à leur tour des gouttelettes de phase externe. On peut dire que l'on a deux types

d'émulsion : à la fois l'émulsion "extérieure" dont la phase externe est imposée par le rapport eau/huile, et l'émulsion "intérieure" de gouttelettes dans les gouttes qui correspond à la phénoménologie imposée par la formulation.

Les émulsions des zones A+B+ et A-C- sont qualifiées de normales parce que leurs types sont en accord avec la formulation physico-chimique, et aussi parce qu'elles sont stables dans le temps.
Les figures 4b et 4c indiquent la variation de la stabilité et de la viscosité des émulsions obtenues dans les différentes régions délimitées par la ligne d'inversion [42, 56-57]. On constate que la zone voisine à la formulation HLD = 0 correspond à des émulsions normales très peu stables, et qu'il faut s'éloigner de 1 ou 2 unités de HLD d'un côté ou de l'autre pour atteindre des zones où on trouve des émulsions stables.
Une altération du HLD peut donc être une méthode efficace de faire varier considérablement la stabilité d'une émulsion au moyen d'un changement approprié de n'importe quelle variable apparaissant dans les expressions [4] et [5].

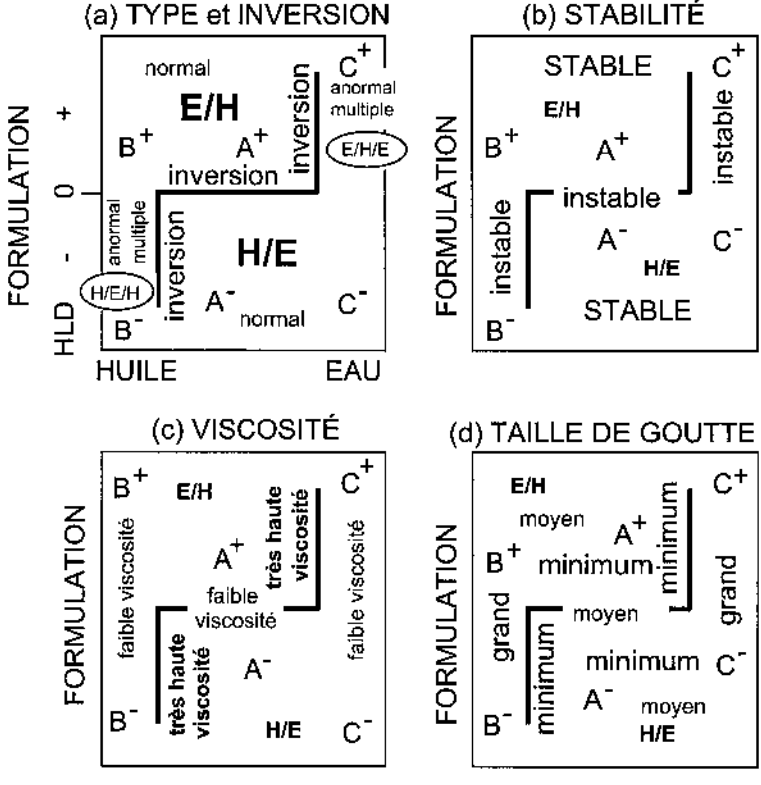


Figure 4 : Cartes formulation/rapport eau-huile indiquant les différents types, la frontière d'inversion, et les propriétés relatives des émulsions (stabilité, viscosité et taille des gouttes)

On notera d'autre part que, dans les zones anormales, où on trouve des émulsions multiples, c'est l'émulsion extérieure qui est instable, alors que l'émulsion "intérieure" est souvent très stable. On remarquera enfin que les émulsions normales situées près d'une branche verticale de la ligne d'inversion possèdent une forte viscosité, attribuable à un contenu élevé de phase interne et à la production de gouttes particulièrement fines (Figure 4d) dues à une efficacité accrue du procédé émulseur [58]. La tendance à obtenir de fines gouttes est certainement un avantage du point de vue énergétique ; par contre, la forte viscosité n'est certainement pas bienvenue quand il s'agit de transport en oléoduc, et il faudra donc la contrecarrer d'une façon ou d'une autre, soit en diminuant le contenu de phase interne, soit en produisant des émulsions polydispersées, voire bimodales.
Malgré le grand nombre d'effets différents, on peut dire aujourd'hui que la compréhension a atteint un niveau qui permet de généraliser les concepts et de parler de génie de la formulation des émulsions [59-60].

4. MISE EN OEUVRE D'UN PROCEDE POUR LE TRANSPORT EMULSIONNE

Le cahier des charges concernant le transport émulsionné comprend diverses spécifications pour l'émulsion de brut extra-lourd : émulsion de type H/E, de contenu de brut relativement élevé, de viscosité inférieure à 5 Pa.s, stable lors du transport et d'un stockage temporaire, mais facile à casser par un procédé efficace et peu coûteux.
C'est la dernière exigence qui est évidemment la plus difficile à remplir car elle contredit l'avant-dernière. D'après les spécifications concernant le type (H/E) et le contenu de phase interne (>60% H), l'émulsion se situera dans la zone A-, près de la branche verticale de la ligne d'inversion. La stabilité sera donc liée à la valeur de HLD : trop près de HLD = 0, l'émulsion sera instable, à HLD suffisamment négatif (par exemple –2) elle sera stable. On peut donc envisager le transport dans des conditions de HLD négatif, suivi d'une variation contrôlée de HLD jusqu'à HLD = 0 pour que l'émulsion se casse.

On peut toutefois changer le HLD de différentes façons et il faudra donc choisir la plus appropriée. Le changement vers HLD = 0 doit être parfaitement contrôlable et ne pas se produire de façon spontanée ou accidentelle. Utiliser un changement de salinité ou de surfactif ou d'alcool pour faire varier HLD est évidemment contrôlable, mais a l'inconvénient d'être coûteux car cela correspond à l'ajout d'un produit, et, en cas d'erreur, n'est pas réversible, ce qui altère à priori la robustesse du procédé. On essayera donc de changer le HLD au moyen d'un changement de température, et on a le choix puisque la température a un effet opposé sur les différents types de surfactifs. On a dit que l'on veut changer le HLD d'une valeur de l'ordre de –2 à la valeur 0. Etant donné que le coefficient a_T est de l'ordre de 0,01 pour les surfactifs anioniques et que c_T est à peu près 0,04 pour les non ioniques polyéthoxylés, ceci signifie que pour passer de HLD = -2 à HLD = 0, il faudrait soit diminuer la température de 200°C

avec un système anionique soit l'augmenter de 50°C pour un système contenant des nonioniques polyéthoxylés. Vu de cette façon, le choix d'un non ionique s'impose, d'autant plus qu'il permet de résoudre une autre difficulté, à savoir comment éviter d'émulsifier un produit très visqueux à froid.
On se placera donc dans le cas d'un système contenant un surfactif non ionique ayant sa PIT (HLD = 0) à une température facile à atteindre, mais trop élevée pour se produire spontanément ou accidentellement, et d'autre part suffisamment loin de la température ambiante (30°C) pour que le HLD à la température ambiante soit suffisamment négatif (-2) pour stabiliser l'émulsion. Une PIT de l'ordre de 90°C satisfait cette condition. En effet, on peut effectuer l'émulsification à 80°C dans la zone située légèrement à l'intérieur de A- (pour garantir le type H/E) à HLD = -0,4 où l'émulsion n'est pas stable, mais où la tension est suffisamment faible pour qu'on produise de petites gouttes, en particulier du fait que la viscosité du brut extra-lourd est relativement faible à cette température. Il suffit alors de refroidir de 50 °C pour se trouver à HLD = -2, c'est-à-dire dans une zone d'émulsion H/E stable à la température ambiante de 30°C. Même un réchauffement jusqu'à 45°C restera au-dessous de HLD = -1, et on peut donc dire que la stabilité de l'émulsion sera assurée durant le transport.
A la sortie de l'oléoduc, il suffira de réchauffer l'émulsion à sa PIT (90°C) pour atteindre la zone de rupture rapide. Le réchauffage produit de surcroît une diminution de la viscosité des fluides qui facilite la sédimentation et réduit l'adsorption de substances surfactives naturelles ou ajoutées. De plus l'élévation de température permet d'accroître la différence de densité entre l'eau et le brut extra-lourd, et donc de faciliter la séparation gravitationnelle. Ce procédé est donc relativement simple à exprimer sur la carte formulation-composition, il suffit de prendre un surfactif dont la PIT est située au moins à 90°C. Avec des nonylphénols éthoxylés, un brut lourd de type Cerro Negro et une eau à 3 % de NaCl ou équivalent, il faut un degré d'éthoxylation de EON = 12 pour obtenir la PIT à 90°C.
On peut donc mettre en oeuvre le procédé de la façon indiquée sur la figure 5. Pour être dans les meilleures conditions énergétiques, on effectue l'émulsification légèrement au-dessous de la PIT, [58, 61] par exemple autour de 80°C (cercle noir), puis on refroidit rapidement de 20-30°C pour garantir la stabilité, et on transporte à une température de l'ordre de 25-35°C (carré blanc). A la sortie de l'oléoduc on réchauffe autour de 90°C pour casser l'émulsion (cercle blanc).
En ce qui concerne la taille des gouttes, il convient de la maintenir à une valeur relativement élevée (20 µm), ce qui ne produit pas d'inconvénient majeur en ce qui concerne la séparation gravitationnelle du fait que la différence de densité entre les fluides est très faible à la température ambiante. Par contre, même si la différence de densité devient plus marquée à la (haute) température utilisée lors de la rupture, on se rappellera que la loi de Stokes indique que la vitesse de sédimentation est proportionnelle au carré de la taille des gouttes, et il ne faut donc pas que les gouttes soient trop petites si on désire que la séparation soit rapide. Une taille moyenne relativement grande et une certaine polydispersité de

la distribution permettent de maintenir une faible viscosité pour un contenu de phase interne relativement élevé (65-70%).

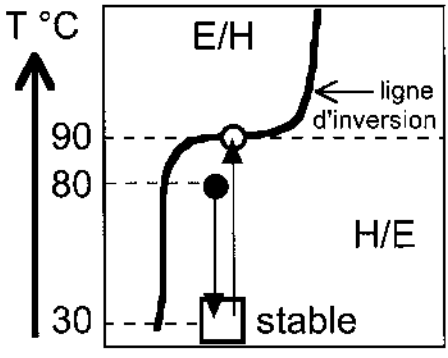


Figure 5 : Schéma du procédé de transport émulsionné.

5. MISE EN OEUVRE D'UNE EMULSION COMBUSTIBLE : ORIMULSION™

La chute du prix du brut au début des années 1980 a entraîné un changement de stratégie de la part de PDVSA en ce qui concerne l'utilisation des bruts extra-lourds de l'Orénoque, et les projets d'implantation d'unités de conversion profonde par cokéfaction retardée ont été remis à plus tard au profit de la commercialisation d'une émulsion combustible, dont la fabrication exigeait un investissement quatre fois moindre ; en 1985 le premier essai de combustion d'Orimulsion™ – ainsi fut baptisé le produit – montra qu'une émulsion contenant 70% de brut extra-lourd pouvait remplacer un fuel N°6 dans les centrales thermoélectriques avec un niveau de pollution nettement inférieur au charbon et des avantages économiques et techniques notables. Ce produit s'attaquait au marché du charbon et s'opposa donc à une forte résistance, en particulier aux USA de la part des sociétés minières. Ceci n'empêcha pas PDVSA de développer une émulsion satisfaisant un cahier des charges à la fois plus simple et plus strict que celui du transport émulsionné.
L'émulsion combustible devait impérativement contenir au moins 70% de brut extra-lourd, et d'autre part ne pouvait contenir d'ions alcalins (Na, K) susceptibles de produire des oxydes qui sont des fondants des réfractaires utilisés dans les fours et les chaudières. L'émulsion devait contenir des gouttes de faible diamètre (5-20µm) pour garantir l'atomisation adéquate du combustible dans la chambre de combustion lors de l'évaporation "explosive" de la phase eau. L'émulsion devait être très stable et supporter des conditions de stockage et de manipulation sévère ; par contre, il ne fallait pas la casser à la sortie de l'oléoduc, ce qui éliminait le paradoxe cité auparavant dans le cas du transport émulsionné. On pouvait donc produire une émulsion très fine et très stable, avec des marges de sécurité appropriées.

Diverses formulations virent le jour dans le but de satisfaire des exigences croissantes de coût réduit et de faible toxicité. Dans la première version, le surfactif employé était du nonylphénol éthoxylé, mais avec 17-18 groupes oxydes d'éthylene ; le système possédait donc une valeur HLD bien plus négative que dans le cas du transport. La PIT du système, située autour de 120°C ne pouvait pas être atteinte, même dans le cas de réchauffement à la vapeur lors des manipulations dans les pays froids. En effet, cet excès d'hydrophilie garantissait une valeur nettement négative du HLD même si l'émulsion était chauffée.
L'excès d'hydrophilie facilitait aussi la résistance de l'émulsion à l'inversion, car la branche de la ligne d'inversion située entre B- et A- est légèrement inclinée, en particulier si on ajoute de l'huile, c'est-à-dire si on se déplace de A- vers B- ; de ce fait, s'éloigner un peu plus de HLD = 0 signifie gagner un peu plus de stabilité et de résistance à l'inversion accidentelle. L'inversion dynamique n'est pas traitée ici et le lecteur intéressé peut trouver des informations à ce sujet dans la littérature récente [43, 45].
D'autre part, les effets de non-équilibre de résistance au changement (hystérèse et autres), que l'on rencontre souvent dans les manipulations d'émulsions, sont d'autant plus importants que la formulation est éloignée de HLD = 0 [62-64], autre raison pour choisir un degré d'éthoxylation accru.
Finalement, on sait que la position de la ligne d'inversion dépend du degré d'agitation, et qu'en première approximation une augmentation de l'agitation tend à déplacer la branche entre A- et B- vers le centre du diagramme, c'est-à-dire tend à réduire l'extension de la zone A-. Il est donc d'autant plus important de s'éloigner de HLD = 0 de façon à réduire l'effet de l'agitation. En tout état de cause, l'émulsion formée ne doit pas être soumise à une forte agitation sous peine de risquer de s'inverser et c'est pour cette raison que le pompage ne s'effectue pas avec des pompes centrifuges mais des pompes Moineau ou des pompes réciproques.
Loin de HLD = 0 la zone A- s'étend jusqu'à 80% de contenu de phase interne et même plus si on utilise le phénomène de mémoire que permet l'inversion dynamique [43]. On peut donc employer des conditions particulières d'émulsification à très haut contenu de phase interne, à faible cisaillement absolu mais fort cisaillement concentré sur les fractures d'un milieu viscoélastique. C'est exactement le même principe que lorsqu'on introduit une goutte d'huile dans un bol de mayonnaise que l'on agite avec une cuillère. La mayonnaise se comporte essentiellement comme un solide et le cisaillement se concentre sur la goutte qui s'étire et est soumise à un cisaillement croissant ($\Delta V/\Delta X$) car son épaisseur ΔX tend vers zéro. Ceci permet de produire une émulsion très fine sous faible agitation et donc à un coût énergétique réduit. L'émulsion formée à 80 ou 85% de contenu de phase interne est extrêmement visqueuse et doit être ensuite diluée, en général grâce à un mélangeur statique, jusqu'à 70% de phase interne.
La fabrication de l'Orimulsion™ suit donc le chemin indiqué dans la figure 6. Le brut extra-lourd est pré-émulsifié à environ 90°C à l'aide d'un mélangeur statique (A), puis le contenu de phase interne de l'émulsion est augmenté peu à peu jusqu'à 80-85% et en refroidissant légèrement de façon à obtenir par agitation

une émulsion viscoélastique (B) à un régime particulièrement favorable pour produire une faible taille de goutte (moyenne à 10-15 μm) sans dépense excessive d'énergie. L'émulsion concentrée est alors diluée dans un mélangeur statique jusqu'à 70% de contenu de phase interne avec de l'eau à température ambiante (C). En réalité, on prépare deux types d'émulsions de granulométries différentes (grâce à un temps de résidence différent dans l'appareil émulseur) et on les mélange pour obtenir une distribution bimodale [67].
Les nonylphénols éthoxylés, écologiquement indésirables, ont été remplacés par des alcools éthoxylés possédant un degré d'éthoxylation similaire, et produisant une stabilité des émulsions tout à fait satisfaisante en ce qui concerne le produit final qui doit pouvoir se manipuler et se stocker comme un fuel liquide [67].
L'accent a été mis alors sur l'élimination des problèmes de "vieillissement" produit par de petites gouttes de saumure résiduelle présentes dans les gouttes de brut extralourd. Ces gouttelettes de saumure très salée, vestige d'une déshydratation incomplète du brut extralourd, étaient susceptibles de favoriser un transfert d'eau depuis la phase externe par pression osmotique et donc d'accroître leur volume peu à peu, et de ce fait le volume apparent des gouttes d'huile, donc le contenu de phase interne et finalement la viscosité de l'émulsion. Ce phénomène qui se produit à une échelle de temps de quelques jours ou quelques semaines pouvait être ralenti en introduisant des électrolytes dans la phase externe et donc devenir négligeable dans le cas du transport (100 km par jour), mais par contre il devait être résolu pour un produit qui peut rester stocké durant des mois.

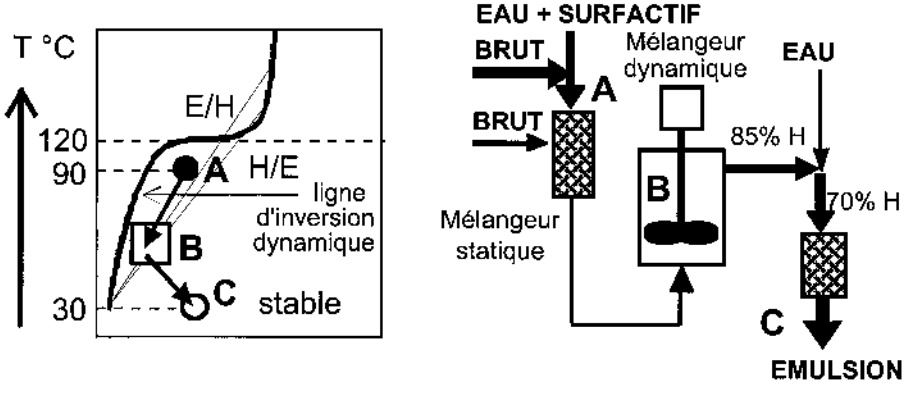


Figure 6 : Schéma du procédé de fabrication d'Orimulsion™

Le procédé d'extraction du brut extralourd (injection de vapeur) a alors été changé par l'injection de diluant. Le brut dilué est beaucoup moins visqueux et peut être ainsi déshydraté de façon satisfaisante. Le diluant est ensuite récupéré par une distillation éclair et recyclé vers les puits de production (Figure 7). Le brut extra-lourd déshydraté peut être alors émulsifié avec de l'eau douce sans

que se produise la migration osmotique antérieurement signalée durant le transport ou le stockage.

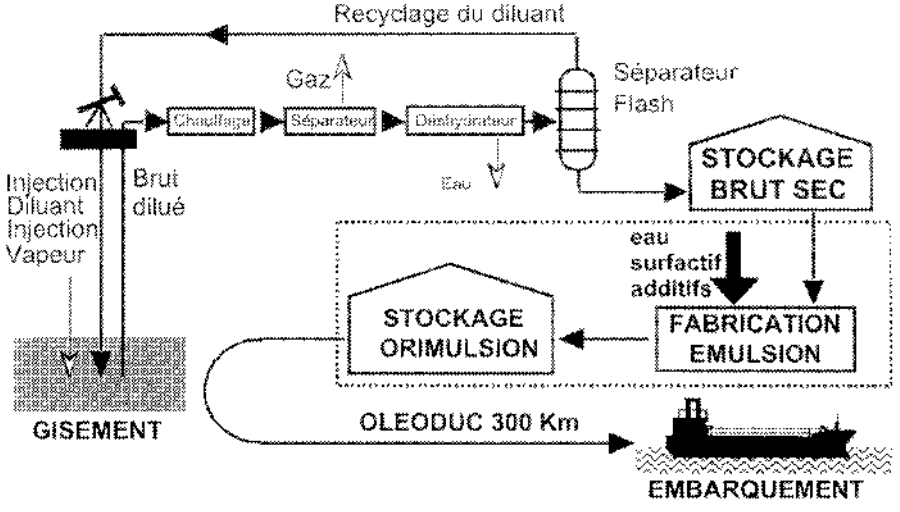


Figure 7. Fabrication et transport d'Orimulsion™

Une fois résolu le problème de migration osmotique, on a toutefois gardé une certaine quantité de sel (acétate, nitrate) de magnésium dans la phase aqueuse externe dans un but différent, la désulfuration ; en effet celui-ci réagit durant la combustion avec les oxydes de soufre pour former un résidu de sulfate de magnésium, qui se retrouve dans les cendres.

La troisième version a mis en jeu l'utilisation des surfactifs naturels présents dans les bruts lourds, en général des acides carboxyliques, qui, au contact d'un milieu alcalin, sont susceptibles de produire des tensioactifs efficaces. C'est d'ailleurs le principe de la récupération améliorée par injection d'alcalin, qui permet de s'approcher de la formulation optimale et d'obtenir de très basses tensions, au moins de façon temporaire, et dans certains cas une émulsification spontanée. Dans le cas d'une émulsion, la phase aqueuse contient un produit alcalin organique, qui ne laisse pas de résidu minéral lors de la combustion, par exemple la monoéthanolamine, et l'émulsification s'en trouve facilitée [68-69]. Les résultats montrent que tout se passe comme si le brut extra- lourd Cerro Negro contenait des acides gras en C_{22}. Il ne s'agit évidemment pas d'acides linéaires mais cette équivalence permet de fixer les idées sur le genre de produit tensioactif que l'on libère. Le contrôle de la formulation au niveau du HLD requis est toutefois difficile pour différentes raisons, en particulier parce que la neutralisation des acides se fait peu à peu, et qu'il se produit des phénomènes de non-équilibre comme l'émulsification spontanée [70,71].

En définitive, il faut de toute façon introduire un surfactif que l'on contrôle dans sa totalité, et c'est ce qui a été fait dans la quatrième formulation de l'Orimulsion™ où on emploie une phase aqueuse qui contient à la fois une substance alcaline organique qui "réveille" les surfactifs naturels, et un surfactif synthétique de type alcool éthoxylé qui permet d'ajuster le HLD à une valeur suffisamment négative sans avoir à atteindre un pH trop élevé [72]. Cette combinaison économise le surfactif, qui n'est plus employé qu'à raison de 1500 ppm, c'est-à-dire deux fois moins que dans la première formulation, et facilite l'émulsification grâce à la génération de surfactif *in situ,* ce qui produit temporairement des conditions physicochimiques proches de HLD = 0 lors de la mise en émulsion.
La réduction de viscosité obtenue grâce à la formation d'émulsion bimodale par mélange de deux émulsions permet d'envisager d'augmenter le contenu de phase interne jusqu'à 75% et même plus, et donc le contenu calorifique, sans dépasser les 0,5 Pa.s [67].

6. SITUATION ACTUELLE

En 2002 le Venezuela a produit plus de 110 000 barils par jour d'Orimulsion™ sur le site de Morichal à partir du brut extra-lourd Cerro Negro. Celui-ci est transporté sur plus de 300 km avant d'être stocké et embarqué sur des pétroliers vers des destinations lointaines (Chine, Danemark, Italie ...). Mises à part les exigences de pompage à faible cisaillement, l'Orimulsion™ se manipule comme un fuel moyen et peut se stocker durant plus d'un an sans précautions particulières. Il faut toutefois éviter la congélation, susceptible de produire des instabilités.

7. REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Conseil de Recherche de l'Université des Andes (CDCHT-ULA), le Ministère de Science et Technologie du Venezuela (MCT-FONACIT) et le Centre de Recherche et Développement INTEVEP-PDVSA pour le financement des activités de recherche du groupe "émulsions" du Laboratoire FIRP.

8. REFERENCES

1. L'UNITAR (United Nations Institute for Training and Research) a organisé divers congrès internationaux sur le bruts lourds et sables bitumineux à Edmonton Canada (1979), Caracas Venezuela (1982), Long Beach USA (1985), Edmonton Canada (1988), Caracas Venezuela (1991), Houston USA (1995), et Beijing China (1998). Les mémoires de ces congrès contiennent une considérable quantité d'information sur les bruts extra-lourds et les bitumes, mais relativement peu sur leurs émulsions.

2. Borregales C., Petróleo Internacional, Feb. 1980, 17-22

3. Chirinos M. L., Gonzalez J., Layrisse I. A., Revista Técn. INTEVEP, **3**, 103 (1983)

4. Guzmán C., Montero G., Briceño M. I., Chirinos M. L., Layrisse I., Fuel Sci. Technol. Intern. **7**, 571 (1989)

5. Pereira P., Marzin R., Zacarias L., Cordoba J., Carrazza J., Mariño M., US Patent N° 5,885,441 (23 Mars 1999)

6. Briceño M. I., Chirinos M. L., Layrisse I., Martinez G., Nuñez G., Padron A., Quintero L., Rivas H., Revista Técn INTEVEP, **10**, 5 (1990)

7. Rodriguez D., Jimenez E., Izaguirre J., Salazar J., Carrizo R., Ancántara J., Revista Técn. INTEVEP, **7**, 17 (1987)

8. Grosso J., Chirinos M. L., Rivas H., Paternó J., Rivero M., González J., Layrisse. I., Boletin Técnico ARPEL, **13**, 225 (1984)

9. Rivas H., Chirinos M. L., Paz L., Layrisse I., Murray E. L., Stockwell A., 3rd UNITAR Int. Conf. Heavy Crude Tar Sands, Long Beach CA, 22-31 Juillet 1985

10. Layrisse I., Rivas H., Rivero M., Guevara E., M. de Oliveira, Matheus L., Kovach C., 12th Int. Conf. on Slurry Technology, New Orleans, USA, 31 mars - 3 avril 1987

11. Salager J. L., Briceño M. I., Bracho C. L., Heavy Hydrocarbon Emulsions - Making use of the State of the Art in Formulation Engineering, dans Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjöblom éd., Ch. 20, Marcel Dekker, New York (2001)

12. Rivas H., Colmenares T., Visión Tecnológica, Edition spéciale 1999, 49. INTEVEP, Los Teques, Venezuela

13. Griffith R. A., SPE 3069, 45th Annual Fall Meeting SPE Houston, 4-7 Oct. 1970

14. Spade R. D., Pipeline and Gas J., **200**, 80 (1973)

15. Cabrera H., 2nd Unitar International Conference on Heavy Crudes and Tar Sands, Caracas, 7-17 février 1982

16. Charles M. E., Redberger J., Can. J. Chem. Eng., **40**, 70 (1962)

17. Achutaramayya G., Sleicher C. A., Can. J. Chem. Eng., **47**, 347 (1969)

18. Hasson D., Mann U., Nir A., Can. J. Chem. Eng., **48**, 514 (1970)

19. Lamb M. J.,. Simpson W. C, Oil and Gas J., **61**, 140 (juillet 1963)

20. Sommer H. J., Simpson W. C., US Patent N° 3,006,354 (1 Octobre 1961)

21. Simon R., Poynter W. G., US Patent N° 3,519,006 (7 juillet 1970)

22. Marsden S. S., Rose S. C., Oil and Gas J., **69**, 100 (1971)

23. McAuliffe C. D., Simon R., Johnson C. E., US Patent N° 3,380,531 (30 avril 1968)

24. McAuliffe C. D., Simon R., Johnson C. E., US Patent N° 3,467,195 (16 sept. 1969)

25. Zakin J. L., Pinaire R., M. E. Borgmeyer, J. Fluids Eng., **101**, 100 (1979)

26. McClaflin G. G., Clark C. R., Sifferman T. R., SPE 10094, 56th Annual Fall Techn. Conf. SPE, San Antonio USA, 5-7 Octobre 1981

27. McClaflin G. G., US Patent N° 4,246,920 (27 janvier 1981)
28. Briant J., Fruman D. H., Quemada D., Makria A., Revue IFP, **37**, 809 (1982)

29. Grosso J., Briceño M. I., Paterno J., Layrisse I., Influence of crude oil and surfactant concentration on the rheology and flowing properties of heavy crude oil in water emulsions, dans Surfactants in Solution, K. Mittal & P. Bothorel éds., vol. **6**, 1653, Plenum Press (1987)

30. Grosso J., Layrisse I., González J., Salager J. L., Villabona J., Revista Técn. INTEVEP, **5**, 3 (1985)

31. Salager J. L., Quintero L., Ramos E., Andérez J. M., J. Colloid Interface Sci., **77**, 288 (1980)
32. Alvarado D., Marsden S. S., Soc. Petrol. Eng. J., **19**, 369 (1979)

33. Princen H. M. The structure, mechanics, enad rheology of concentrated emulsions and fluid foams, dans Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjöblom, éd., Ch. 11, Marcel Dekker, New York (2001)

34. Krieger I. M., Dougherty T. J., Trans. Soc. Rheology, **3**, 137 (1959)

35. Pal R., Rhodes E., J. Rheology, **33**, 1021 (1989)

36. Pal R., A.I.Ch.E. J., **39**, 1754 (1993)

37. Nuñez G. A., Sanchez G., Gutierrez X., Silva F., Dalas C., Rivas H., Langmuir, **16**, 6497 (2000)

38. Ramirez M., Bullón J., Andérez J., Mira I., Salager J. L., J. Dispersion Sci. Technology, **23**, 309 (2002)

39. Chirinos M. L., Colmenares J., Briceño M. I., Nuñez G., 5º Congreso Europeo de Reología, Sevilla, España (1994)

40. Bonakdar L., Philip P., Bardusco P., Petkov J., Pottí J. J., Meleard P., Leal Calderon F., Colloids Surfaces A, **176**, 185 (2001)

41. Nuñez G., Briceño M. I., Mata C., Rivas H., J. Rheology, **40**, 405 (1996)

42. Salager J. L., Emulsion Properties and Related Know-how to attain them, dans Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, Ch. 3., F. Nielloud et G. Marti-Mestres, éds., Marcel Dekker New York (2000)

43. Salager J. L., Márquez L., Peña A. A.., Rondón M. J., Silva F., Tyrode E. Ind. Eng. Chem. Research, **39**, 2665 (2000)

44. Salager J. L., Andérez J. M., Briceño M. I., Pérez M., Ramirez M.. Revista Técn. Ing. Univ. Zulia, **25**, 129 (2002)

45. Salager J. L., Forgiarini A., Marquez L., Peña A. A., Pizzino A., Rodriguez M. P., Rondon M., Advances Colloid Interface Science, **108-109C**, 259 (2004)

46. Salager J. L., Progress Colloid Polymer Science, **100**, 137 (1996)

47. Shinoda K. 5th Int. Cong. Surface Activity, vol. **2**, 275, Barcelone (1969)

48. Salager J. L., Márquez N., Graciaa A., Lachaise J., Langmuir, **16**, 5534 (2000)

49. Salager J. L., Microemulsions, dans Handbook of Detergents - part A: Properties, G. Broze éd., Ch. 8. Marcel Dekker New York (1999)

50. Salager J. L., Vasquez E., Morgan J., Schechter R. S., Wade W. H. Soc. Pet. Eng. J., **19**, 107 (1979)

51. Bourrel M., Salager J. L., Schechter R. S., Wade W. H., J. Colloid Interface Sci., **75**, 451 (1980)

52. Bourrel M., Schechter R. S., Microemulsions and Related Systems, M. Dekker, 1978

53. Salager J. L., Antón R. E., Ionic Microemulsions dans Handbook of Microemulsions Science and Technology, Kumar P. et Mittal K., éds. Ch. 8. Marcel Dekker. New York (1999)

54. Salager J. L., Antón R. E., Anderez J. M., Aubry J.M., Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD, Techniques de l'Ingénieur, Vol. Génie des Procédés, article **J2**-157 (2001)

55. Salager J. L., Miñana-Perez M., Perez-Sanchez M., Ramirez-Gouveia M., Rojas C I., J. Dispersion Sci. Technology, **4**, 313 (1983)

56. Miñana M., Jarry P., Pérez-Sanchez M., Ramirez-Gouveia M., Salager J. L., J. Dispersion Sci. Technology, **7**, 331 (1986)

57. Jarry P., Miñana-Pérez M., Salager J. L., Inversion of Surfactant-Oil-Brine emulsified Systems: Generalized mapping and property transitions, dans Surfactants in Solution, K. Mittal et P. Bothorel éds., vol. **6**, 1689, Plenum Press (1987)

58. Pérez M., Zambrano N., Ramirez M., Tyrode E., Salager J. L., J. Dispersion Sci. Technology, **23**, 55 (2002)

59. Salager J. L., Antón R. E., Briceño M. I., Choplin L., Marquez L., Pizzino A., Rodriguez M. P., Polymer International, **52**, 471 (2003)

60. Salager J. L., Marquez L., Mira I., Peña A., Tyrode E., Zambrano N., Principles of Emulsion Formulation Engineering, dans Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution: Fundamentals and Applications, Ch. 24, Mittal K. L., et Shah D. O., éds., Marcel Dekker New York (2003)

61. Shinoda K., Saito H., J. Colloid Interface Sci., **30**, 258 (1969)

62. Silva F., Peña A., Miñana-Pérez M., Salager J. L., Colloids Surfaces A, **132**, 221 (1998)

63. Brooks B. W., Richmond H. N., Chem. Eng. Sci., **49**, 1065 (1994)

64. Brooks B. W., Richmond H. N., Chem. Eng. Sci., **49**, 1843 (1994)

65. Peña A. A., Salager J. L., Colloids Surf. A, **181**, 319 (2001)

66. Mira I., Zambrano N., Tyrode E., Márquez L., Peña A. A., Pizzino A., Salager J. L., Ind. Eng. Chem. Research, **42**, 57 (2003)

67. Rivas H., Nuñez G., Dalas C., Visión Tecnológica, **1**, 18 (1994)

68. Layrisse I., Rivas H., Acevedo S., J. Dispersion Sci. Technology, **5**, 1 (1984)

69. Layrisse I., Rivas H., Acevedo S., R. Medina, M. Sanchez, M. Utrera, Revista Técn. INTEVEP, **4**, 3 (1984)

70. Sharma M. M., Jang L.K., Yen T. F., SPE Reservoir Eng. (Mai 1989) 228

71. Rudin J., Wasan D. T., Chem. Eng. Sci., **48**, 2225 (1993)

72. Acevedo S., Gutierrez X., Rivas H., J. Colloid Interface Science. **242**, 230 (2001)

La formulation des coulis de ciment mis en oeuvre dans la construction des puits de pétrole

Bruno DROCHON

Schlumberger, Well Services/Cementing SRPC, 1 rue Henri Becquerel, Clamart
BDrochon@sugar-land.oilfield.slb.com, drochon@clamart.oilfield.slb.com

RESUME : Dans la construction des puits destinés à l'extraction de pétrole ou de gaz la cimentation doit assurer le support mécanique du cuvelage, l'étanchéité entre la roche et le cuvelage et l'isolation entre les différentes couches géologiques afin d'éviter les transferts de fluides entre ces zones. Les coulis de ciment (Portland) doivent répondre à un certain nombre de critères bien spécifiques. L'espace entre le cuvelage et la roche se présentant typiquement comme un annulaire de plusieurs centaines de mètres de long et de 2 à 4 cm d'épaisseur, les coulis doivent être beaucoup plus fluides que ceux rencontrés dans le bâtiment. Selon la nature géologique des roches traversées et la profondeur, la densité du coulis de ciment doit être ajustée de manière que la pression exercée par la colonne de ciment liquide empêche toute remontée de fluide sans fracturer la roche. Les coulis sont préparés en surface à température ambiante juste avant d'être pompés. D'une manière générale, plus le puits est profond, plus la température et le temps de pompage sont élevés. Pour optimiser la formulation du coulis, il s'agit de gérer la cinétique de prise du ciment. et de prendre en compte l'effet de la température sur la rhéologie et la stabilité du coulis.

Formuler un coulis de ciment, c'est donc obtenir un coulis de densité donnée, avec une rhéologie appropriée aux conditions de placement, ne présentant aucune sédimentation ni synérèse, avec un temps de prise donné, compte tenu du profil de température.

Les principales difficultés rencontrées pour une telle optimisation sont les suivantes :

- Le ciment Portland est extrêmement variable d'un pays à l'autre,
- Les plastifiants retardent et les retardateurs dispersent,
- Les propriétés des différents additifs chimiques sont dépendantes de la température,
- Tous ces additifs doivent être compatibles entre eux.

MOTS-CLES : forage pétrolier, cuvelage, ciment, rhéologie, adjuvants

1. INTRODUCTION

La cimentation du cuvelage est une étape importante dans la construction des puits destinés à l'extraction de pétrole ou de gaz, car elle doit assurer :

- le support mécanique du cuvelage
- l'étanchéité entre la roche et le cuvelage
- l'isolation entre les différentes couches géologiques afin d'éviter les transferts de fluides entre ces zones.

Le ciment Portland est utilisé depuis maintenant un siècle pour cimenter les puits en raison de son faible coût et de sa disponibilité mondiale. Mélangé avec de l'eau, il forme une suspension (coulis ou laitier) adaptée à sa mise en place. Une fois en place, les réactions chimiques entrent en jeu. Cette suspension "prend" et devient un solide dur et imperméable[1], remplissant donc les fonctions souhaitées de support de tubage et d'isolation des différentes couches. Si le liant hydraulique qui est utilisé pour cette opération est similaire à celui rencontré dans le domaine de la construction (ciment Portland), les coulis de ciment doivent répondre à un certain nombre de critères bien spécifiques.

Contrairement aux coulis généralement utilisés dans le bâtiment, ceux destinés à cimenter les puits doivent être beaucoup plus fluides pour des raisons de mise en place. En effet, l'espace résiduel entre le cuvelage et la roche, qui doit être cimenté, se présente typiquement comme un annulaire de plusieurs centaines de mètres de long et de quelques centimètres (2 à 4 cm) d'épaisseur. En conséquence, les coulis présenteront un rapport eau sur ciment très supérieur à celui rencontré dans le bâtiment (typiquement 44% en poids contre moins de 20% pour un béton)

2. LA DENSITE

Maintenir en permanence le puits en sécurité est l'objectif principal des foreurs. En effet, la pression augmente rapidement avec la profondeur, et les fluides (gaz, eau, huile) présents dans les couches géologiques traversées sont susceptibles de remonter en surface créant un danger important.
Deux pressions sont essentielles à connaître avant d'entamer le forage :

- la pression de pore qui correspond à la pression à laquelle sont soumis les fluides présents dans la porosité des roches.
- La pression de fracture, qui correspond à la pression maximum que la roche peut supporter sans se fissurer.
-

Tant que les fluides présents dans le trou (boue de forage, coulis de ciment) sont à l'état liquide, la pression exercée par ces fluides sur la roche est égale à la pression hydrostatique exercée par ces fluides, donc directement liée à leur densité. Cette pression hydrostatique devra donc impérativement être comprise entre la pression de pore et la pression de fracture à toute profondeur (Figure 1). En conséquence, la densité du coulis de ciment est imposée par la nature géologique des roches traversées et la profondeur. On est ainsi amené à optimiser des coulis de ciment ayant des densités allant de 1 g/cm^3 à 2,8 g/ cm^3.

[1] La notion de perméabilité est relative. Pour cette application, un matériau est considéré comme « non-perméable » lorsque sa perméabilité est inférieure a 0.1 mD. Les formulations de ciments conventionnels que nous pompons génèrent des matériaux qui ont une perméabilité de l'ordre de quelques microD.

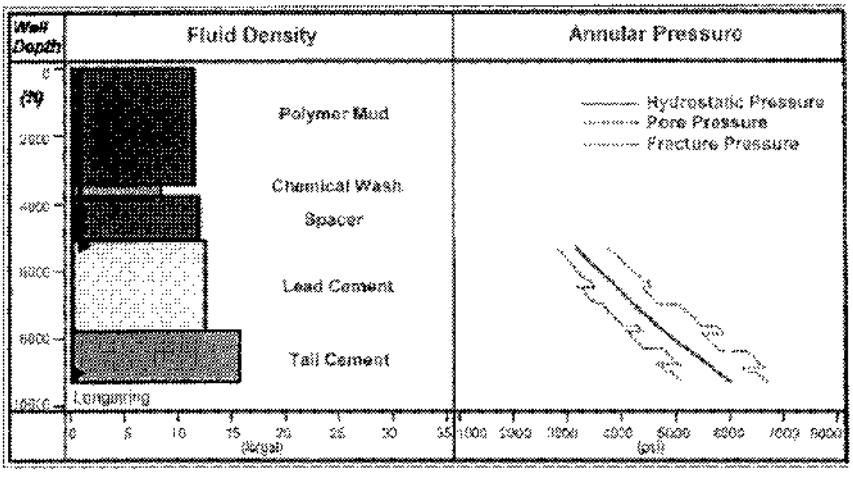


Figure 1 : Bilan des pressions au sein du puits

3. LA MISE EN PLACE

Un aspect primordial de la cimentation est de pouvoir mettre en place ce coulis correctement tout autour du tube et tout au long de l'intervalle, indépendamment des conditions de puits, c'est à dire indépendamment :

- de la géométrie (forme, taille) et de la trajectoire du puits;
- du type de fluide (boue de forage), de sa densité et de sa viscosité;
- et de la centralisation du tubage.

Le coulis de ciment est pompé à travers le cuvelage puis circule dans l'annulaire en déplaçant les autres fluides (Figure 2)
Afin d'éviter toute contamination entre le coulis et ces autres fluides, un certain nombre de critères doivent impérativement être respectés.

L'industrie avait fait de gros progrès vers la fin des années 1980 en ce qui concerne la compréhension du phénomène de déplacement de boue. Des règles simples, appelées Effective Laminar Flow rules, avaient été alors édictées. Celles-ci avaient déjà permis d'augmenter de manière significative le succès des cimentations. Néanmoins, ces règles s'avéraient insuffisantes dans un certain nombre de cas.

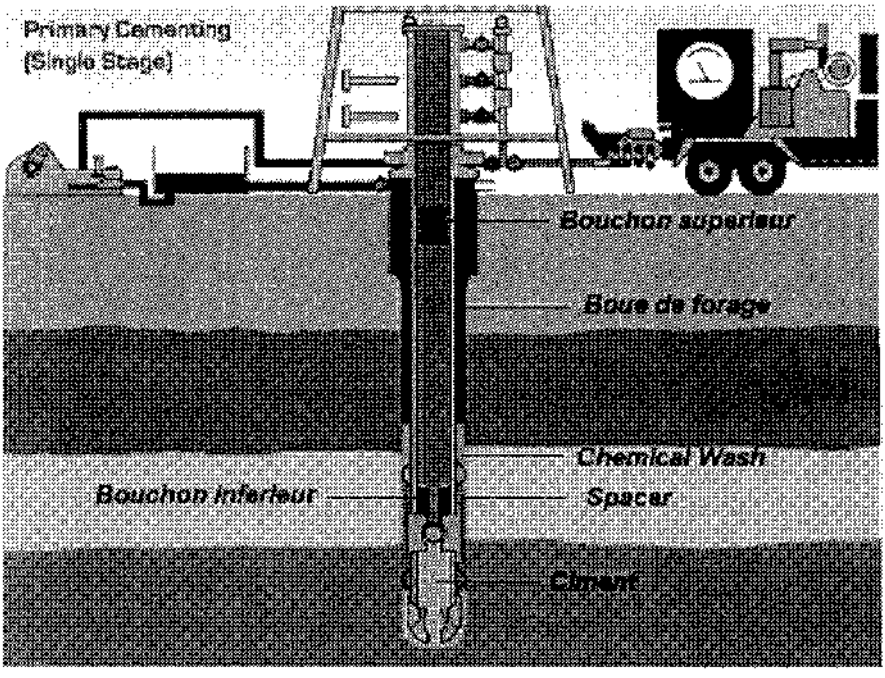


Figure 2 : Séquence de pompage

Une nouvelle étape a été franchie récemment. Des progrès supplémentaires dans la compréhension des phénomènes physiques, couplés à l'implémentation de cette physique dans un simulateur numérique 2D permet maintenant aux ingénieurs terrain de visualiser l'étape du placement complet et donc d'analyser rapidement les conditions dans lesquelles il sera optimal. La position des fluides à chaque instant du déplacement ainsi que d'autres paramètres du procédé sont présentés sous forme de cartes montrant un annulaire déplié dont le coté étroit est au centre de chaque carte (Figure 3).

De plus, pour un fluide non-Newtonien donné, un simulateur numérique CFD (Computational Fluid Dynamics) associé à un modèle physique de déplacement permet de vérifier si la boue est mobile dans le coté étroit de l'annulaire aux conditions de pompage envisagées (Figure 4).

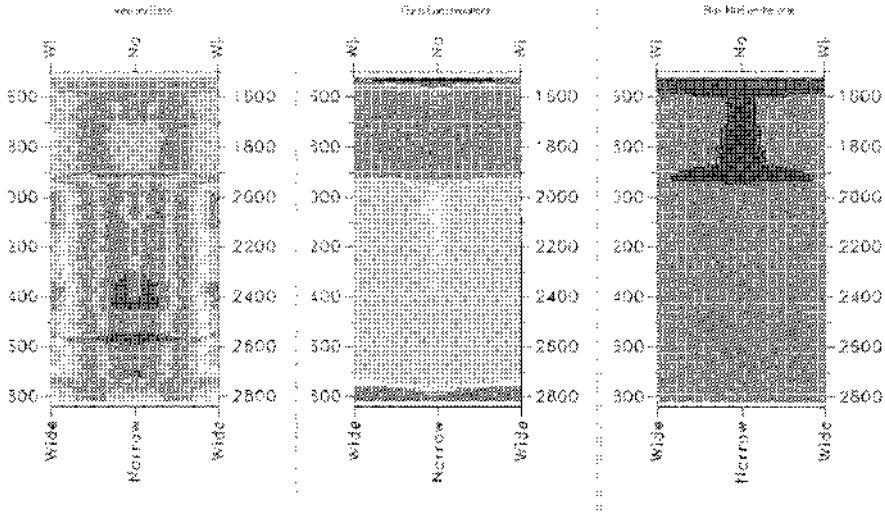


Figure 3 : Modélisation du déplacement des fluides

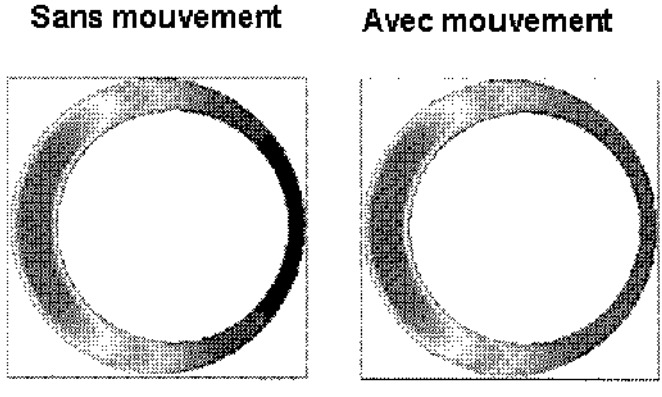


Figure 4 : Calcul de la vélocité des fluides dans un annulaire excentré

La vitesse de pompage, la géométrie du trou, les densités et les rhéologies des fluides mis en oeuvre sont les paramètres principaux qui affecteront la qualité du placement et par conséquent la qualité de l'isolation.

4. LA TEMPERATURE

Les coulis sont préparés en surface à température ambiante juste avant d'être pompés. D'une manière générale, plus le puits est profond, plus la température est élevée, et plus le temps de pompage sera grand. Pour les cimentations en eau profonde, les tubages de surface seront cimentés à des températures voisines de 4 °C.
La température génère deux contraintes vis-à-vis de l'optimisation du coulis. La première consiste bien évidemment à gérer la cinétique de prise du ciment. La seconde nécessite de prendre en compte l'effet de la température sur la rhéologie et la stabilité du coulis.
Il est impératif que le ciment ne durcisse pas avant d'être en place dans l'annulaire. Connaissant les volumes de coulis nécessaire pour remplir l'annulaire et la vitesse de pompage, un temps de pompabilité peut alors être défini. Le temps de prise du ciment devra donc être supérieur à ce temps de pompabilité.

La rhéologie du coulis est grandement affectée par la température. Non seulement la viscosité de l'eau varie avec la température, mais la plupart des additifs chimiques qui sont ajoutés au coulis et qui ont un impact sur la rhéologie voient leur comportement modifié avec la température.
Le coulis devra donc être optimisé de manière à ce que sa rhéologie et sa stabilité soient adéquates aussi bien après le mixage en surface à température ambiante que pendant toute la phase de placement.

5. LA PERTE D'EAU

Lors de la phase de placement, le coulis est souvent amené à rencontrer des formations perméables. Comme la pression hydrostatique est supérieure à la pression de pores, le coulis peut se déshydrater partiellement. Une diminution du rapport eau sur ciment peut engendrer des conséquences graves. En effet, la rhéologie du coulis peut croître considérablement jusqu'à stopper le placement. Le temps de prise du ciment est également très sensible au rapport eau sur ciment, et dans ce cas, une prise prématurée peut intervenir.
Le coulis devra donc être formulé de manière à minimiser cette perte de filtrat.

6. FORMULATION DU COULIS DE CIMENT

Le coulis de ciment devra donc répondre aux exigences mentionnées ci-dessus :
Formuler un coulis de ciment, c'est donc obtenir un coulis :

- de densité donnée,

- avec une rhéologie appropriée aux conditions de placement,
- ne présentant aucune sédimentation ni synérèse (c'est-à-dire la génération d'une couche d'eau libre au dessus du coulis),
- avec un temps de prise donné, compte tenu du profil de température,
- minimisant les pertes de filtrat

Cette optimisation va se faire principalement par l'utilisation d'adjuvants tels que :

- un anti-mousse pour éviter la formation de mousse lors du mixage en surface,
- un dispersant (ou plastifiant) qui permettra d'ajuster la rhéologie,
- un accélérateur ou un retardateur de prise qui ajustera le temps de prise du ciment,
- un agent de contrôle de filtrat pour minimiser les pertes d'eau lors du placement.

Les principales difficultés rencontrées pour une telle optimisation sont les suivantes :

- Le ciment Portland est extrêmement variable d'un pays à l'autre (réactivité, comportement rhéologique) ;
- Les plastifiants retardent et les retardateurs dispersent ;
- Les propriétés des différents additifs chimiques sont dépendantes de la température ;
- Tous ces additifs doivent être compatibles entre eux.

1) La densité

La densité du coulis est calculée de manière à respecter « la règle des pressions », à savoir maintenir une pression hydrostatique comprise entre les pressions de pores et de fracturation. Selon la profondeur et la nature géologique des formations rocheuses, elle peut être comprise entre 1 g/cc et 2,8 g/cc. Elle peut être ajustée par une simple variation du rapport eau sur ciment. Cependant cette approche est limitée ; en effet, une grande quantité d'eau affecte sensiblement les propriétés mécaniques du matériau final. La résistance à la compression décroît très rapidement et la perméabilité augmente de manière importante.
De même, il n'est pas possible de diminuer trop la quantité d'eau car le coulis devient vite trop visqueux.

La solution la plus communément utilisée consiste donc à introduire dans le coulis de ciment des charges inertes soit de très faible densité (< 1 g/cm^3) soit de forte densité (< 4 g/cm^3). Ceci permet d'ajuster la densité tout en gardant un taux raisonnable de solides.
La présence de telles charges ne facilite pas l'optimisation de la stabilité du coulis, notamment en terme de sédimentation.

2) La rhéologie

La rhéologie des coulis doit être ajustée de manière à optimiser le déplacement des fluides au sein de l'annulaire.
Les viscosités des coulis se situent généralement entre 20 et 250 cp (à 170 s^{-1}).
Les plastifiants sont utilisés pour ajuster la rhéologie des coulis. La plupart sont des électrolytes qui agissent par répulsion électrostatique, assurant une bonne dispersion des particules de ciment.
Leur comportement est très sensible à la température. Une bonne optimisation consistera à maintenir le coulis bien dispersé mais jamais sur-dispersé depuis la phase de mixage jusqu'à la prise du ciment.

3) Le temps de prise

Le temps de prise du ciment est ajusté grâce à l'ajout d'accélérateur de prise pour des températures typiquement inférieures à 20°C, ou de retardateur de prise pour des températures supérieures. Ce paramètre peut être mesuré au niveau du laboratoire en enregistrant en continu la consistance du coulis de ciment, celui-ci étant soumis aux conditions de pression et de température correspondant au puits considéré (Figure 5).

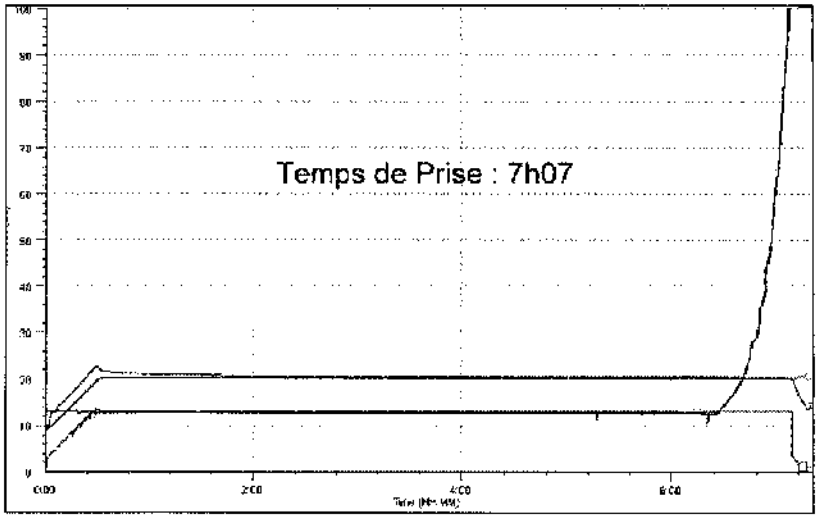


Figure 5 : Enregistrement de la consistance du coulis en fonction du temps

4) Le contrôle de la perte de filtrat

Afin d'éviter que le coulis ne perde pas une fraction de son eau au contact d'une formation perméable, des agents rétenteurs d'eau sont ajoutés. Deux familles de produits peuvent être utilisées pour cette fonction :

- Des polymères hydrosolubles de haut poids moléculaires ;
- Des suspensions de polymères non hydrosolubles mais ayant des propriétés de filmification telles que les latex.

Lorsqu'une perte d'eau sera initiée au contact de la roche perméable, ces polymères vont très vite créer un gâteau de filtration imperméable stoppant par la même le phénomène.

Les polymères hydrosolubles ont un impact significatif sur la viscosité du coulis.

7. CONCLUSIONS

La formulation d'un coulis de ciment doit répondre à des critères très précis qui sont dictés par la nature géologique des formations rocheuses, la profondeur du puits, etc..
Le coulis doit donc être optimisé pour chaque section de chacun des puits.

Un portfolio d'adjuvants est absolument nécessaire pour répondre à ces critères considérant qu'il faut gérer indépendamment plusieurs propriétés et cela pour une gamme de température très large (de 4°C à 200°C).
Il faut de plus que tous les adjuvants utilisés soient chimiquement compatibles entre eux et répondent également à des critères environnementaux.

8. REFERENCES

1. "Well Cementing", E.B. Nelson, *Developments in petroleum science*, (1990), **28**, 485 pp

2. "Principles and applications of cement slurries", D. Guillot, J.-F. Baret, *Advances in Chemistry Series* (1996), **251**, 601-635

3. "Gelation, shear-thinning and shear-thickening in cement slurries", D. Lootens, P. Hebraud, E. Lecolier, H. Van Damme, *Oil Gas Sci. Technol.*, (2004) **59**(1), pp. 31 – 40

Inhibition de la formation ou de l'agglomération des hydrates de gaz par utilisation de polymères ou de tensioactifs

Christophe DICHARRY, Marie-line ZANOTA, Alain GRACIAA, Jean LACHAISE

UMR 5150, Thermodynamique et Energétique des Fluides Complexes,
Centre Universitaire de Recherche Scientifique, BP 1155, 64013 Pau Cedex

RESUME : Les hydrates de gaz sont des solides cristallins constitués de molécules de gaz encagées dans des structures formées par des molécules d'eau. Observés dans les oléoducs, ils peuvent entraîner le bouchage des conduites et l'arrêt de la production. Dans les réserves pétrolières sous-marines, qui sont ou qui seront exploitées dans les années à venir, les fortes pressions en pied de "riser" et les basses températures (inférieures à 4°C) rencontrées dans les grands fonds sont propices à la formation de ces composés. Pour éviter le bouchage, les pétroliers utilisent généralement des *inhibiteurs thermodynamiques* (méthanol, glycol), permettant d'abaisser la température de dissociation de l'hydrate. Employés en grande quantité (jusqu'à 50% en masse), pour être efficaces dans des conditions sévères (pression élevée basse température), ils entraînent des coûts de production élevés et de graves problèmes de pollution. Plus récemment, l'utilisation de faibles quantités (moins de 0,5% en masse) d'*inhibiteurs cinétiques* ou d'*agents anti-agglomérants* a été envisagée.
Les premiers (généralement des polymères) retardent la *nucléation* et/ou ralentissent la *croissance* des cristaux d'hydrate pendant une durée suffisante pour permettre aux effluents de sortir des zones favorables à la formation des hydrates. Leur efficacité repose d'une part sur leur aptitude à provoquer un arrangement des molécules d'eau défavorable à la formation de nuclei et d'autre part sur la capacité certaines de leurs parties à s'adsorber dans des cavités partielles de cristaux d'hydrate en formation, empêchant ainsi leur croissance. Les seconds (en général des tensioactifs produisant des émulsions eau-dans-l'huile stables) n'influencent pas ou peu la formation et la croissance des cristaux d'hydrate, mais empêchent ou limitent leur *agglomération* en les maintenant sous forme de dispersion solide dans la phase hydrocarbonée.
Après quelques généralités sur les hydrates de gaz, nous ferons le point sur ces deux méthodes d'inhibition et présenterons les principaux inhibiteurs de chacune de ces familles, leur mode d'action et leur domaine d'efficacité ainsi que les restrictions concernant leur utilisation.

MOTS-CLES : hydrates de gaz, inhibiteurs, polymères , tensio-actifs, anti-agglomérants

1. INTRODUCTION

C'est à la fin du 18e siècle qu'ont été découverts par hasard de nouveaux composés solides constitués d'eau et de gaz : les hydrates de gaz. La première formation d'hydrates en laboratoire est attribuée au chimiste anglais J. Priestley qui aurait formé, au cours de l'hiver très froid de 1798, l'hydrate de dioxide de soufre (SO_2, 5,75 H_2O) [1]. Les premiers écrits sur ces composés, dus au chimiste anglais H. Davy, datent de 1811 et concernent l'hydrate de chlore (Cl_2, 5,75 H_2O) [2]. A cette époque, les hydrates de gaz sont une simple curiosité de laboratoire, et ils le resteront encore pendant plus d'un siècle. En effet, il faut

attendre 1934 et la démonstration par E.G. Hammerschmidt que les amas solides qui, sous certaines conditions de température et de pression, obturent les conduites de gaz ne sont pas de la glace mais des hydrates de gaz, pour que ces derniers prennent un réel intérêt industriel. Cet intérêt s'est encore accru lorsque au milieu des années 60 des gisements naturels d'hydrates de gaz, constituants des ressources gazières très importantes, ont été découverts dans le permafrost des régions polaires et dans les sédiments sous-marins profonds. Aujourd'hui, outre les études concernant la lutte contre la formation de dépôts d'hydrates dans les conduites de transport et celles concernant l'exploitation des réserves naturelles d'hydrates, nous pouvons citer des études envisageant les hydrates de gaz comme moyens de transport du gaz sous forme solide [3], de séparation de certains gaz [4], de stockage du froid [5] ou encore de stockage du CO_2 dans la lutte contre les gaz à effet de serre [6].
Le présent article traite des méthodes d'inhibition utilisant des agents tensioactifs et/ou des polymères pour prévenir la formation de dépôts d'hydrates dans les conduites de transport des exploitations pétrolières.

2. LES HYDRATES DE GAZ : STRUCTURES ET NUISANCE

Les hydrates de gaz sont constitués de molécules d'eau mises en réseau tridimensionnel prenant la forme de cages à l'intérieur desquelles sont emprisonnées des molécules de gaz, dites "molécules invitées", stabilisatrices de l'édifice [1]. La cohésion des cages est assurée par les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. En revanche, les molécules invitées assurent la cohésion de l'ensemble grâce à des liaisons de type van der Waals. Trois types de structure d'hydrates sont référencées : les structures SI (cubique), SII (cubique) et SH (hexagonale).
Les structures les plus fréquemment rencontrées dans la production d'hydrocarbure sont les structures SI et SII. La structure SI concerne les molécules de gaz naturels dont la taille est inférieure à celle du propane. La structure SII est formée par des molécules de gaz plus grandes que l'éthane mais plus petites que le pentane. La structure SI est constituée d'un assemblage de dodécaèdres pentagonaux (5^{12}) et de tétradécaèdres ($5^{12}6^2$) (Fig. 1). La structure SII est constituée d'un assemblage de dodécaèdres pentagonaux (5^{12}) et d'hexadécaèdres ($5^{12}6^4$).

Les hydrates de gaz sont susceptibles de se former partout où de l'eau et du gaz coexistent et si les conditions thermodynamiques sont favorables. Leur formation comprend deux étapes :

- la nucléation, phénomène microscopique et stochastique qui correspond à l'apparition de petits cristaux (nucei) dans la solution et peut se produire de façon spontanée (nucléation homogène) ou bien être induite par la présence d'impuretés (nucléation hétérogène) ou de réseaux cristallins résiduels dus à une décomposition récente d'hydrates (nucléation secondaire).
- la croissance cristalline qui intervient lorsque les nucei ont atteint une taille supérieure à une taille critique.

Le temps d'induction, souvent défini comme le temps nécessaire à l'apparition de « supernuclei » capables de croître spontanément à une taille macroscopique, est utilisé pour quantifier la durée de la phase de nucléation. Le temps

d'induction et la vitesse de croissance cristalline (typiquement quantifiée par la vitesse de consommation du gaz) dépendent de nombreux paramètres comme par exemple la présence d'une phase huileuse, l'état de dispersion de la phase aqueuse, les conditions de l'écoulement et la force motrice appliquée. La compréhension de ces phénomènes et en particulier du processus de cristallisation des hydrates de gaz est encore loin d'être acquise; aussi de nombreuses études sont menées sur ces sujets [7-10].

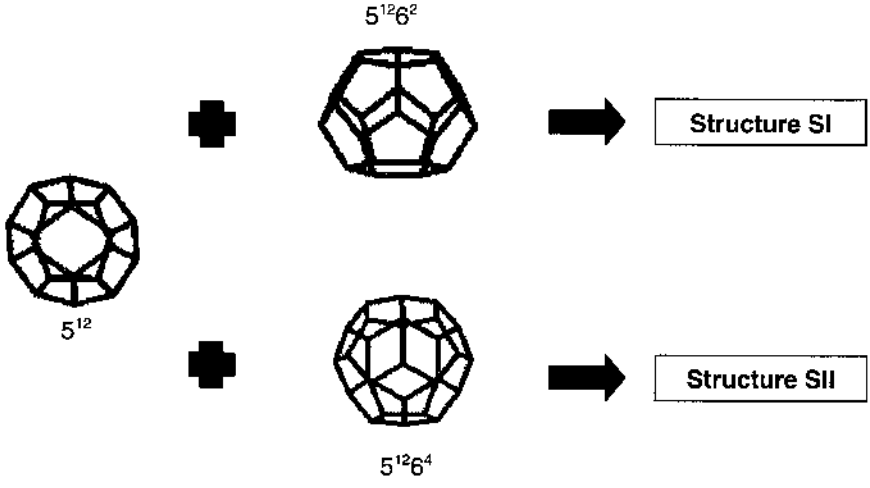
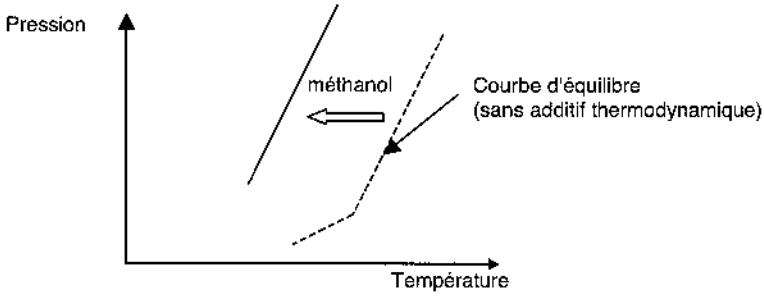


Figure. 1 : Unités de base des structures SI et SII

Bien que les conditions thermodynamiques de formation des hydrates de gaz soient extrêmement variées, le risque de formation est plus important lorsque la température est relativement faible et la pression élevée. Ainsi, par exemple à 273,4 K, l'hydrate de méthane (structure SI) est stable pour les pressions supérieures à 2,68 MPa. A la même température, l'hydrate de propane (structure SII) est stable pour les pressions supérieures à 0,207 MPa.

Les conditions favorables à la formation des hydrates de gaz sont souvent réunies lors de l'exploitation de gisements pétroliers situés en offshore profond ou dans les régions polaires. En effet les conduites de transport sont remplies de mélanges d'huile, de gaz et d'eau, la pression est élevée (plusieurs MPa) et, lorsque les distances de transport sont importantes, la température des fluides est basse (quelques °C). Les risques de formation d'hydrates et par la suite de bouchage des conduites et d'arrêt de la production sont donc bien réels. Dans ce contexte, les pétroliers ont développé diverses techniques pour lutter contre l'apparition de ces dépôts solides [11].
La plus utilisée aujourd'hui consiste à ajouter des additifs dits *inhibiteurs thermodynamiques* tels que le méthanol. Ces additifs déplacent les conditions d'équilibre des hydrates vers des pressions plus élevées et des températures plus basses (Fig. 2).



Fi.
Figure2 : Effet d'un inhibiteur thermodynamique sur les conditions d'équilibre des hydrates de gaz

Pour être efficaces dans des conditions sévères, ils doivent être utilisés en grande quantité (jusqu'à 60% en masse de la phase aqueuse). Ainsi, les pétroliers injectent environ 1,2 millions de tonnes de méthanol/an pour un coût annuel d'environ 400 millions € [12]. Les coûts opérationnels ainsi que l'impact environnemental de ces inhibiteurs thermodynamiques ont incité les producteurs d'hydrocarbures à chercher de nouvelles voies d'inhibition reposant sur l'utilisation *d'additifs à faible dosage* (en général moins de 1 % en masse de la phase aqueuse). Ainsi, fin des années 80 et début des années 90, deux nouvelles techniques d'inhibition sont apparues, l'*inhibition cinétique* et l'*inhibition par agents anti-agglomérants* [13,14].
Les *inhibiteurs cinétiques* retardent la *nucléation* et/ou ralentissent la *croissance* des cristaux d'hydrates pendant une durée suffisante pour permettre aux effluents de sortir des zones où les conditions thermodynamiques sont favorables à la formation des hydrates (Fig. 3). Ces inhibiteurs sont généralement des polymères hydrosolubles.

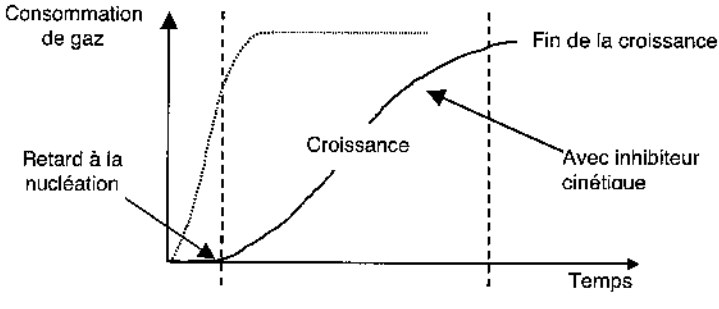


Figure. 3 : Effet d'un inhibiteur cinétique sur la nucléation et la croissance des hydrates de gaz

Les *agents anti-agglomérants* n'influencent pas ou peu la formation des cristaux ni leur croissance, mais empêchent ou limitent leur *agglomération* en les maintenant dispersés dans la phase hydrocarbonée (Fig. 4). Ces inhibiteurs sont

généralement des tensioactifs liposolubles formant des émulsions eau dans l'huile stables.

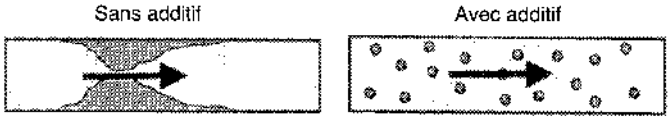


Figure 4 : Effet d'un agent anti-agglomérant sur l'agglomération des hydrates de gaz

Bien que l'utilisation sur champ des additifs à faible dosage reste encore marginale, divers exemples couronnés de succès montrent la pertinence de leur utilisation dans la prévention de la formation de bouchons d'hydrates à l'intérieur des canalisations de transport des hydrocarbures [15-17].
Dans la suite de l'article, nous nous intéressons aux interactions que doivent entretenir ces inhibiteurs avec la surface des hydrates pour être efficaces. Nous discutons exclusivement des interactions de ces inhibiteurs avec la surface des hydrates de structure SII, qui est la structure la plus fréquemment impliquée dans la formation de bouchons d'hydrates.

3. INHIBITEURS A FAIBLE DOSAGE

3.1 Modalités d'interaction

La nucléation des hydrates requiert la présence à proximité l'un de l'autre de l'eau et du gaz formateur. Bien que la nucléation soit possible au sein même de la phase aqueuse [18], la solubilité généralement faible des gaz formateurs la rend plus probable aux interfaces eau/huile ou eau/gaz, là où la concentration en gaz est la plus élevée. En conséquence, un additif à faible dosage doit être avant tout un *agent amphiphile*. Ensuite, qu'il soit cinétique ou anti-agglomérant, cet additif doit être *« hydratephile »* [19], c'est-à-dire doit posséder un (ou plusieurs) groupe(s) fonctionnel(s) capable(s) de s'adsorber fortement sur la surface de l'hydrate.
La surface d'un hydrate étant faiblement négative, toute molécule possédant des charges positives sera préférentiellement adsorbée [20]. Ce ne sont cependant pas les seules molécules susceptibles de s'adsorber. En effet, des études topographiques de la surface d'hydrates de structure SII ont montré la présence de canaux et de cavités en forme de « chaudrons » qui sont en fait des cages partiellement formées [21]. Les molécules d'eau situées en bordure de ces trous constituent des sites d'adsorption potentiels ; la molécule inhibitrice peut alors s'adsorber en établissant des liaisons hydrogène avec ces molécules d'eau. Lorsque l'inhibiteur possède des groupes alkyle, ceux-ci peuvent, si leur taille le leur permet, pénétrer dans ces cavités ; l'ancrage de la molécule à la surface de l'hydrate se produit dans ce cas grâce aux interactions de van der Waals entre les groupes et les cavités. Si le groupe alkyle a en plus dans son voisinage immédiat un groupe fonctionnel capable d'établir des liaisons attractives avec les molécules d'eau situées en bordure de la cavité, aux interactions de van der Waals, relativement faibles, viennent alors s'ajouter des liaisons hydrogène qui « verrouillent » la liaison entre la molécule inhibitrice et la surface de l'hydrate [20]. Les molécules d'eau situées en bordure des canaux de la surface de

l'hydrate sont, quant à elles, considérées comme des sites d'adsorption pour les éventuels groupes fonctionnels latéraux de l'inhibiteur.

3.2 Inhibiteurs cinétiques

Les inhibiteurs cinétiques agissent sur la nucléation et/ou la croissance cristalline des hydrates. La nucléation peut être retardée si la molécule possède des groupes polaires qui provoquent un arrangement des molécules d'eau défavorable à la formation des noyaux de nucléation. Dès lors, il est intéressant de multiplier les groupes polaires, et c'est en outre pour cette raison que les inhibiteurs cinétiques sont en général des polymères ou des copolymères hydrosolubles. Les parties polaires contiennent préférentiellement des groupes fonctionnels de type carbonyle capables d'établir des liaisons hydrogène avec la surface de l'hydrate.
Les inhibiteurs cinétiques sont apparus au début des années 90 et ont été testés sur champ à partir de 1995. Le premier de ces inhibiteurs véritablement efficace est la polyvinyl-2-pyrrolidone (PVP) développée par l'Ecole des Mines du Colorado (Fig. 5a) [22]. D'autres inhibiteurs encore plus efficaces, comme par exemple le polyvinylcaprolactame (PVCap) ou le terpolymère VC713 (Fig. 5b et 5c), ont depuis vu le jour [23]. Pour le PVP et le PVCap, l'ancrage à la surface de l'hydrate est assuré à la fois par des interactions de van der Waals entre le groupe « pendant » du polymère et la cavité dans laquelle il pénètre, et par l'établissement de liaisons hydrogène entre l'atome d'oxygène du groupe et les molécules d'eau situées au sommet de la cavité. Le VC713 se révèle être le plus performant des trois polymères [24] car en plus des modes d'ancrage dus aux unités structurales du PVP et du PVCap, vient probablement s'ajouter un ancrage de l'unité non cyclique supplémentaire dans les canaux de la surface de l'hydrate.

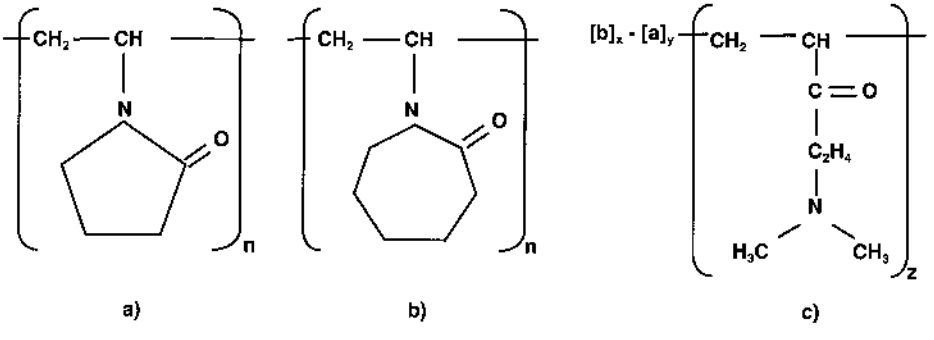


Figure 5 : a) Unité structurale de la polyvinyl-2-pyrrolidone (PVP)
b) Unité structurale du polyvinylcaprolactame (PVCap)
c) Structure du terpolymère VC713

Ces additifs sont en général efficaces pour des concentrations de l'ordre de 0,1 à 0,5 % en masse de la phase aqueuse. A titre de comparaison, 1 % de PVP permet de remplacer jusqu'à 60% de méthanol. Si les conditions deviennent plus sévères (pression plus élevée et/ou température plus basse), il convient d'augmenter la concentration de l'inhibiteur. Toutefois, pour les sous-refroidissements (valeur absolue de la différence entre la température du milieu

et celle d'équilibre de l'hydrate sous la même pression) supérieurs à 12°C, les inhibiteurs cinétiques sont en général inefficaces. L'augmentation de la longueur de la chaîne du polymère, donc du nombre de groupes fonctionnels, retarde en général la nucléation, la croissance et l'agglomération des hydrates [25]. Il semble cependant qu'il existe une longueur optimale qui corresponde à un compromis entre le nombre de groupes fonctionnels susceptibles de s'adsorber et l'encombrement du polymère ; un polymère trop grand met trop de temps à s'orienter correctement.
Dans le but d'obtenir des effets synergiques, il est possible de mélanger plusieurs inhibiteurs cinétiques, des inhibiteurs cinétiques et des tensioactifs ou encore des inhibiteurs cinétiques et des inhibiteurs thermodynamiques [26]. Lederhos et coll. [27] ont publié une liste d'inhibiteurs cinétiques efficaces après avoir testé plus de 1500 produits ou combinaisons. De même, L. Jussaume [25] a testé l'efficacité de plus d'une quarantaine d'additifs (polymères et tensioactifs) à différentes concentrations. Tous les tensioactifs testés, y compris ceux brevetés en tant qu'inhibiteurs cinétiques ont donné des résultats décevants. Il est cependant intéressant de noter que les tests sur les monomères types des polymères brevetés ont révélé une légère efficacité de ces composés. Ceci a conduit L. Jussaume à conclure que l'inefficacité des tensioactifs testés était plus probablement liée à des groupes fonctionnels inaptes à s'adsorber fortement sur l'hydrate plutôt qu'à une longueur de chaîne trop courte.
Enfin, on notera que l'utilisation d'inhibiteurs cinétiques peut entraîner des effets pervers. En effet, des études récentes [28] ont montré que la présence d'un inhibiteur cinétique dans un système où il y a eu formation et agglomération des hydrates, entraîne une dissociation extrêmement lente des hydrates ou même, selon les auteurs, déplace la zone de dissociation vers les températures plus élevées. Ainsi, lorsqu'une conduite de transport d'effluents pétroliers se trouve obturée par un bouchon d'hydrate, la présence de l'agent préventif qu'est l'inhibiteur cinétique peut alors compliquer le traitement curatif nécessaire pour rétablir l'écoulement des effluents.

3.3 Agents anti-agglomérants

Les études sur ces additifs à faible dosage ont été initiées à l'Institut Français du Pétrole dans la deuxième moitié des années 80 [14]. Les agents anti-agglomérants diffèrent des inhibiteurs cinétiques en ce qu'ils n'empêchent pas la formation des hydrates mais préviennent leur agglomération. La présence d'une phase hydrocarbonée, dans laquelle les particules d'hydrate seront maintenues dispersées, est généralement requise pour l'utilisation de ce type d'additif. L'agent anti-agglomérant doit être capable de s'adsorber à la surface des hydrates, mais aussi d'interagir avec la phase hydrocarbonée. Les tensioactifs sont de donc bons candidats à ce rôle.
Les *tensioactifs cationiques* sont les agents anti-agglomérants les plus intéressants [20] puisque la surface des hydrates est chargée négativement, et les sels d'ammonium quaternaires sont probablement les plus utilisés et les plus efficaces d'entre eux [29,30]. Ces additifs sont peu sensibles aux variations de température et restent donc efficaces même dans des conditions sévères. Leurs inconvénients majeurs sont leur sensibilité à la dureté de l'eau, leur coût et leur toxicité élevée.

Bien que développant des interactions moins fortes avec la surface des hydrates, les *tensioactifs non ioniques* peuvent également être utilisés [19]. Ils ont un coût relativement réduit, sont faiblement toxiques et insensibles à la dureté de l'eau. L'inconvénient majeur de ces additifs réside dans la variation de leur affinité avec la température.
Les *tensioactifs anioniques*, se révèlent souvent être des *promoteurs d'hydrates* plutôt que des agents anti-agglomérants [31,32]. Ainsi par exemple, Zhong et Rogers [31] indiquent qu'en présence d'une solution micellaire de SDS, la vitesse de formation des hydrates peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur. De plus, les hydrates formés s'agglomèrent beaucoup plus rapidement sur les parois des récipients. Bergfløt et Sjöblom [33] signalent cependant que les acides carboxyliques RCOOH, qui se dissocient en $RCOO^-$ pour les pH suffisamment basiques, présentent des propriétés dispersantes voire anti-agglomérantes pour un pH optimal.
Qu'il soit cationique ou nonionique, l'additif anti-agglomérant efficace doit posséder un groupe lipophile suffisamment long (en général supérieur à C_{14}) pour assurer de bonnes interactions avec la phase hydrocarbonée mais aussi pour garantir de fortes répulsions stériques entre particules d'hydrate. Les chaînes alkyle ramifiées ou doubles sont également de bonnes options [20]. La partie hydrophile peut comporter dans son voisinage immédiat de petits groupes alkyle, plus petits que le groupe butyle, capables d'interagir avec les cavités partielles des hydrates de structure SII. Elle peut également comporter des groupes hydrophiles (amides, esters, ...), dits intermédiaires, dont le rôle est d'assurer que la partie susceptible de s'adsorber sur la surface de l'hydrate "plonge" bien dans la phase aqueuse.
Les agents anti-agglomérants sont généralement organosolubles et forment des émulsions *eau/huile* stables. Il est cependant nécessaire d'éviter ceux qui produisent des émulsions très stables, qui nécessitent par la suite la mise en place de procédés de traitements coûteux.
Les concentrations d'utilisation sont comprises entre environ 0,3 et 3% en masse de la phase aqueuse. Béhar et coll. [34] ont indiqué que 1% en masse d'agent anti-agglomérant équivalait à environ 25 % en masse de méthanol. Cependant l'efficacité de ces additifs diminue avec l'augmentation du rapport volumique eau/phase hydrocarbonée. En effet, l'apparition d'un plus grand nombre de particules solides dans la phase liquide modifie sensiblement les conditions de l'écoulement [35] et par suite favorise les agglomérations. Aussi l'utilisation des agents anti-agglomérants est-elle souvent limitée aux rapports eau/phase hydrocarbonée inférieurs à 40/60 [29].
Enfin, on notera que certains bruts ont naturellement tendance à transporter les hydrates sous forme dispersée. Les asphaltènes et les résines contenus dans ces bruts ont été identifiés comme les principaux responsables de cet effet anti-agglomérant [36,37].

4. CONCLUSION

En raison de leurs faibles concentrations d'utilisation, des facilités de stockage et donc par conséquent des coûts d'exploitation réduits, les additifs à faible dosage apparaissent comme une alternative économiquement et écologiquement intéressante à l'utilisation massive d'inhibiteurs thermodynamiques. Les

structures de ces molécules pouvant être extrêmement variées, le choix définitif de la molécule pour une application sur un champ donné est généralement dicté par des séries d'essais en réacteur de laboratoire. Cependant, la molécule identifiée comme efficace sur un système donné (salinité de l'eau, nature de la phase hydrocarbonée, contenu en eau, ...) et des conditions thermodynamiques fixées n'est pas forcément efficace dans d'autres conditions. Le challenge annoncé est donc de trouver des additifs efficaces simultanément sur de nombreux systèmes et dans les conditions de plus en plus sévères rencontrées dans les nouveaux champs pétroliers situés en offshore profond.

5. REFERENCES

1. Sloan E.D., dans Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, New York, 1998.
2. Davy H., Phil. Trans. Roy. Soc. London, **101**, 1-35 (1811).
3. Gudmundsson J.S., Mork M., Graff O.F., dans Proc. 4th International Conference on Natural Gas Hydrates, Yokohama, pp.997-1002, 2002.
4. Ballard A.L., Sloan E.D., dans Proc. 4th International Conference on Natural Gas Hydrates, Yokohama, pp.1007-1011, 2002.
5. Bi Y., Guo T., Zhu T., Fan S., Liang D., Zhang L., Applied Energy, **78**(1), 111-121 (2004).
6. Hirai S., Sanda H., The American Mineralogist, **89**(8-9), 1260-1263 (2004).
7. Pic J.S., Herri J.M., Cournil M., Can. J. Chem. Eng., **79**(3), 374-383 (2001).
8. Sun Z., Wang R., Ma R., Guo K., Fan S., Int. J. Energy Res., **27**(8), 747-756 (2003).
9. Kashchiev D., Firoozabadi A., J. Cryst. Growth, **243**(3-4), 476-489 (2002).
10. Arjmandi M., Tohidi B., Danesh A., Todd A.C., Chem. Eng. Sci., **60**(5), 1313-1321 (2005).
11. Jadhawar P.S., Chem. Eng. World, **38**(6), 65-68 (2003).
12. Monfort J.P., Fréquence Chimie Plus, **5**, 12-18 (2003).
13. Sloan E.D., dans Gas Research Institute Topical Report GRI-91/0302, 2, 1992.
14. Behar E, Bourmayer P, Sugier A., Thomas M., Proc. 70th Gas Processor Association Conf., San Antonio, pp. 115-120, 1991.
15. Frostman L.M., Thieu V., Crosby D.L., Downs H.H., SPE 80269, 1-7 (2003).
16. Mehta A.P., Hebert P.B., Cadena E.R., Weatherman J.P., OTC 14057, 1-7 (2002).
17. Thieu V., Frostman L.M., SPE 93450, 1-7 (2005).
18. Tohidi B., Anderson R., Ben Clennell M., Burgass R.W., Biderkab A.B., Geology, **29**(9), 867-870 (2001).
19. Huo Z., Freer E., Lamar M., Sannigrahi B., Knauss D.M., Sloan E.D., Chem. Eng. Sci., **56**(17), 4979-4991 (2001).
20. Phillips N.J., Kelland M.A., dans Industrial Applications of Surfactants IV, The Royal Society of Chemistry, ed. D.R. Karsa, Cambridge, pp. 244-259, 1999.

21. Carver T.J., Drew M.G.B., Rodger P.M., J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92**(24), 5029-5034 (1996).

22. Sloan E.D., A method for controlling clathrate hydrates in fluid systems, US Patent 5, 420, 370, 1995.

23. Sloan E.D., A method for controlling clathrate hydrates in fluid systems, US Patent 5, 432, 292, 1995.

24. Koh C.A., Westacott R.E., Zhang W., Hirachand K., Creek J.L., Soper A.K., Fluid Phase Equilib., **194-197**, 143-151 (2002).

25. Jussaume L., Etude d'inhibiteurs cinétiques d'hydrates de gaz : méthodes expérimentales et modélisations numériques", Thèse de doctorat, INP de Toulouse, 1999.

26. Cohen J.M., Wolf P.F., Young W.D., Energy & Fuels, **12**(2), 216-218 (1998).

27. Lederhos J.P, Long J.P, Sum A., Christiansen R.L., Sloan E.D., Chem. Eng. Sci., **51**(8), 1221-1229 (1996).

28. Habetinova E., Lund A., Larsen R., Proc. 4th International Conference on Natural Gas Hydrates, Yokohama, pp. 942-946, 2002.

29. Frostman L.M., Downs H., Proc. 2nd International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, Copenhagen, n°29, 2000.

30. Zanota M.L., Dicharry C., Graciaa A., Energy and Fuels, **19**(2), 584-590 (2005).

31. Zhong Y., Rogers R.E., Chem. Eng. Sci., **55**(19), 4175-4187 (2000).

32. Zhang C.S., Fan S.S., Liang D.Q., Guo K.H., Fuel, **83**(16), 2115-2121 (2004).

33. Bergfløtdt L., Sjöblom J., J. Disp.. Sci. Technol., **23**(1-3), 37-44 (2002).

34. Behar E., Delion A.E., Sugier A., Thomas M., First International Conference on Natural Gas Hydrates, Annals of New York Academy of Sciences, éd. : Sloan E.D., Happel J., Hnatow M.A., **715**, pp. 94-105, 1994.

35. Sinquin A., Palermo T., Peysson Y., Rev. IFP, **59**(1), 41-57 (2004).

36. Leporcher E.M., Peytavy J.L., Mollier Y., Sjöblom J., Labes-Carrier C., SPE 49172, 1-14 (1998).

37. Bergfløtdt L., Gjertsen L.H., Sjöblom J., Kallevik H., Øye G., J. Disp.. Sci. Technol., **25**(3), 355-365 (2004).

Additifs de dépollution des émissions Diesel

Bruno TOLLA[1], Gilbert BLANCHARD[1] et Pierre MACAUDIERE[2]

[1]Rhodia Recherches, Centre de Recherches d'Aubervilliers, 93308 Aubervilliers Cedex, France
bruno.tolla@eu.rhodia.com

[2]Rhodia Electronics & Catalysis, ZI, 26 rue de Chef de Baie, 17041 La Rochelle Cedex 1, France
pierre.macaudiere@eu.rhodia.com

RESUME : L'un des inconvénients des motorisations Diesel est la production de particules ultrafines à base de carbone (suies Diesel). La réduction des émissions particulaires des véhicules Diesel constitue aujourd'hui un enjeu majeur en matière de santé publique. L'industrie automobile a mis en œuvre des efforts de recherche considérables afin de satisfaire aux réglementations internationales les plus sévères (Europe, USA, Japon,...). Or, la purification des émissions Diesel par un filtre à particules (FAP) est à ce jour l'unique technologie ayant fait ses preuves sur le marché. En outre, les technologies de filtration actuelles permettent d'assurer un niveau de pollution des émissions Diesel comparable a celui de l'air ambiant (environ 4mg/km). Dans le but de développer des catalyseurs de combustion des suies (gamme Eolys™) qui assistent la régénération périodique du FAP, nous avons mis au point, en partenanriat avec PSA, des dispersions colloïdales de nanoparticules à base de cérium, dont la composition et la microstructure ont été finement optimisées pour assurer une activité catalytique élevée tout en contrôlant l'exothermie de la réaction. Un des paramètres-clés de performance du produit est son aptitude à induire une combustion rapide et uniforme des suies collectées au sein du filtre à particules. Pour répondre à cette exigence, nous avons opté pour une vectorisation amont du catalyseur (dans le réservoir de carburant), ce qui assure sa répartition fine et uniforme au sein des suies produites dans le moteur. Ce mode de 'delivery' original de la phase active, appelé 'Fuel-borne', a été mis en oeuvre via une hydrophobation de la surface des nanoparticules catalytiques, qui autorise leur redispersion sous forme colloïdale dans le carburant Diesel.
Les dispositifs embarqués de filtres à particules couplés à nos catalyseurs Eolys™ ont été lancés sur le marché en Mai 2000, avec la commercialisation de la Peugeot 607, premier véhicule Diesel 'zéro émission'. Depuis, plus de 500 000 véhicules ainsi équipés ont été vendus. L'accord récent signé avec Ford II illustre notre stratégie de développement,

MOTS-CLES : automobile, essence, Diesel, dépollution, suies, oxydes de cérium

1. LA DEPOLLUTION DES EMISSIONS DIESEL : UNE PROBLEMATIQUE CRITIQUE POUR LA SURVIE DES VEHICULES DIESEL

L'attrait qu'exercent les motorisations Diesel auprès du grand public est basé sur leur longévité et leur faible consommation par rapport aux moteurs à essence conventionnels. Leurs excellents rendements énergétiques limitent en outre les rejets de dioxyde de carbone, l'un des polluants majeurs à l'origine de l'effet de serre. Cependant, pour imposer définitivement cette technologie sur le marché automobile, les constructeurs doivent franchir deux obstacles de taille liés aux contraintes environnementales. En premier lieu, les moteurs Diesel émettent une quantité importante d'oxydes d'azote (NO_x), car ils fonctionnent en régime

pauvre (c'est-à-dire avec un rapport air/gazole très élevé, soit un milieu très oxydant). Par ailleurs, les spécificités du cycle de combustion induisent une forte production de résidus carbonés (ou suies), révélée par l'émission de ces fameuses fumées noires qui ont tant dégradé l'image de marque des véhicules Diesel auprès du grand public. En parallèle, les progrès enregistrés en matière de dépollution des véhicules essence (catalyse trois-voies : TWC) pour l'élimination des hydrocarbures imbrûlés, oxydes d'azote et monoxyde de carbone) ont contribué au durcissement de la réglementation relative aux émissions polluantes (Fig. 1).

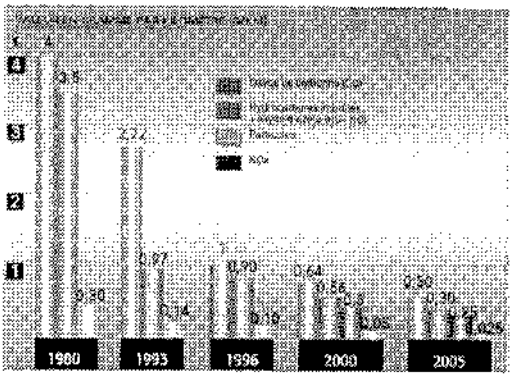


Figure 1 :
Emissions véhicules
Evolution de la réglementation européenne

Certains véhicules Diesel conventionnels ne passeront pas en l'état les limites imposées à l'horizon 2005 (Norme Euro IV) et des mesures s'imposent pour assurer le développement futur de ce type de motorisation. L'entreprise Rhodia Electronics & Catalysis, forte d'une large expérience en matière de dépollution automobile (TWC, DeNOx), produit des matériaux de performance pour le contrôle de toutes les émissions, Diesel comme essence. Nous décrirons ici les développements relatifs à l'élimination des suies Diesel, et leur aboutissement sur le marché automobile.

2. TECHNOLOGIE DE DEPOLLUTION DES SUIES DIESEL CONTRAINTES LIEES AUX SYSTEMES EMBARQUES

Les suies Diesel sont constituées d'agrégats de particules de taille suffisamment fine (Fig. 2) pour pénétrer les barrières de défense naturelles du système respiratoire (bronches, alvéoles pulmonaires) et être stockées dans l'organisme. Elles sont composées d'un coeur carboné sur lequel sont adsorbés des minéraux (sulfates, phosphates, zinc, calcium issus du carburant ou de l'huile) et des hydrocarbures lourds considérés comme hautement toxiques. Ceci explique que la réduction de ces émissions particulaires soit considérée comme un enjeu majeur en terme de santé publique, et fasse l'objet depuis quelques années de recherches intensives [1].

L'approche suivie par les constructeurs automobiles a été d'adapter la technologie des moteurs Diesel en vue d'optimiser les rendements de combustion du gazole au cœur des cylindres. Les moteurs à injection directe, puis à injection directe 'haute pression' sont ainsi apparus sur le marché dans les

années 80-90. Le moteur le plus performant est incontestablement le 'Common Rail' (ou rampe commune), apparu en 1998, qui régule la pression d'injection dans les cylindres en fonction du régime de conduite de manière à optimiser les rendements de combustion. Si ces améliorations ont permis de nettement diminuer les émissions de suies (de l'ordre de 60%), le gain est encore insuffisant pour certains véhicules au regard des normes qui entreront en vigueur en 2005. Il est donc impératif de mettre en place des systèmes aval de traitement des émissions particulaires. La méthode la plus simple est une filtration des effluents en aval du moteur. Les technologies de filtres à particules (FAP) sont aujourd'hui arrivées à maturité : sous forme monolithique (Fig. 3) et constitués de matériaux réfractaires (cordierite, SiC, ...), ils présentent une efficacité filtrante remarquable (>99% des particules), un faible volume et une excellente durabilité.

Forts de ces qualités, les filtres à particules sont aujourd'hui les seuls dispositifs de dépollution des émissions particulaires ayant percé sur le marché automobile. Ils permettent d'abaisser le niveau de suies émises à moins de 4 mg/km, soit moins de 1/6 de la norme Euro IV (25 mg/km). Ils conservent en outre leur efficacité filtrante vis-à-vis des particules les plus fines, donc les plus toxiques. Le niveau de pollution des émissions filtrées est alors comparable à celui de l'air ambiant. Cette technologie est donc susceptible de satisfaire les réglementations les plus sévères (Europe, USA, Japon,...) en cours et à venir.

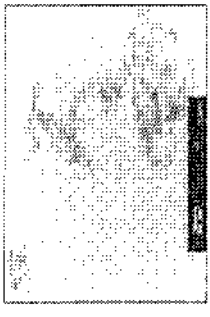


Figure 2 : Morphologie des suies (cliché MET)

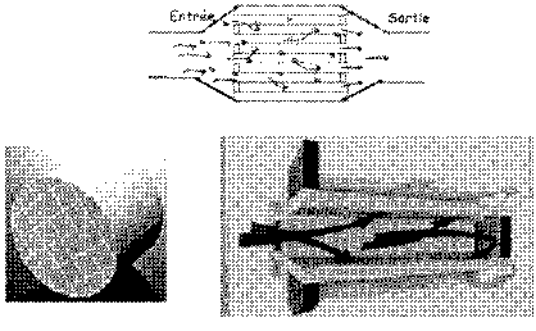


Figure 3 : Design des filtres à particules (FAP)

L'intégration véhicule de ce dispositif de dépollution performant requiert une gestion fine du niveau de remplissage du filtre à particules par les suies Diesel. En effet, l'accumulation des suies dans le filtre induit une contre-pression qui nuit aux performances du moteur (puissance, consommation, agrément de conduite). Il est donc nécessaire d'assurer une régénération périodique du filtre à particules, qui doit être transparente pour le conducteur.

L'approche la plus simple et efficace est de brûler les suies collectées dans le FAP par élévation de la température des gaz d'échappement. Or, la combustion des suies Diesel a lieu à une température relativement élevée (environ 650°C). Elle est par ailleurs très hétérogène dans les conditions d'application en raison

de la variation avec les conditions de roulage des caractéristiques physicochimiques du lit de suies (densité, morphologie et composition) et des gaz d'échappement (composition, débit et pression) [2,3]. Une propagation non uniforme va générer des points chauds fragilisant le filtre. Une recherche intensive a donc été menée pour trouver des matériaux assurant une combustion catalytique des suies [4,5,6].

3. APPROCHE RHODIA-PSA POUR LA DEPOLLUTION DES EMISSIONS PARTICULAIRES

Rhodia a développé avec le groupe PSA Peugeot Citroën le système de dépollution automobile Diesel le plus performant au monde. Son processus de conception illustre nos approches de recherche interne et notre stratégie de partenariat étroit pour la mise sur le marché de nouveaux matériaux de performances.

3.1 Recherche d'un matériau de fonctionnalité adaptée

La combustion des suies Diesel est un phénomène complexe. La cinétique de combustion des matériaux carbonés est gouvernée d'une part par la diffusion et l'adsorption d'oxygène, d'autre part par la formation de complexes oxygénés actifs en surface [7]. Par conséquent, les oxydes à propriétés d'échange d'oxygène constituent une classe de catalyseurs de choix, car ils sont susceptibles de générer des espèces oxygénées hautement réactives. Ce sont des oxydes réductibles, présentant une structure propre à la diffusion des anions oxygène dans le "bulk", et/ou un état de surface adapté à la stabilisation d'espèces métastables telles que les superoxydes. Les données issues des études de combustion de noirs de carbone modèles permettent d'établir une corrélation entre l'activité de l'oxygène dans le matériau et ses propriétés catalytiques [8,9]. L'extrapolation des résultats aux suies Diesel est complexe, compte tenu de l'hétérogénéité des suies et de la variabilité du milieu réactionnel. Cependant, les quelques études réalisées sur une large gamme de matériaux dans des conditions de test identiques permettent de retrouver l'influence primordiale de l'activité de l'oxygène [10,6]. On notera que les métaux précieux sont peu étudiés : en effet, ils devraient être introduits en quantités trop faibles (en raison de leur coût) pour présenter des effets notoires malgré leur bonne activité intrinsèque.
Dans ce contexte, les oxydes à base de cérium sont des phases catalytiques particulièrement attractives. Le couple redox Ce^{3+}/Ce^{4+}, combiné aux caractéristiques structurales et de surface de la cérine CeO_2, procurent une grande mobilité de l'oxygène au sein du réseau fluorine (même structure cristallographique que CaF_2), et un caractère redox variable en fonction de la nature du milieu environnant. Ces propriétés sont largement valorisées en catalyse trois-voies [11] et dans le domaine des piles à combustibles à électrolyte solide ($(Ce,Gd)O_{2-\delta}$ pour SOFC). La figure 4 illustre le pouvoir fortement oxydant des supports CeO_2 vis-à-vis d'espèces réductrices telles que l'hydrogène ou le monoxyde de carbone. On constate (Fig. 5) que cette fonctionnalité est préservée dans le cadre de l'oxydation de matériaux carbonés.

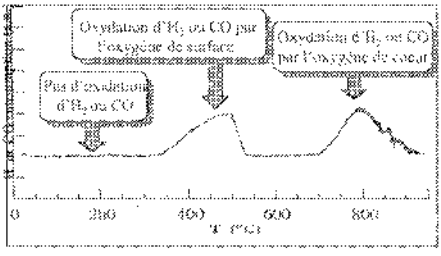


Figure 4 : Réduction thermoprogrammée (TPR) de CeO_2 par HC et CO

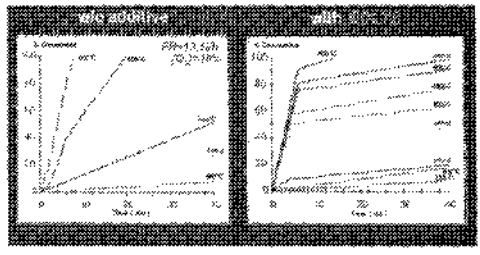


Figure 5 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de l'oxydation de suies modèles par CeO_2

Ainsi, le tableau 1 montre l'impact remarquable de l'oxyde de cérium sur la cinétique de combustion de suies modèles.

Tableau 1 : Modélisation des données de la figure 5 par une loi d'Arrhenius : (1/m).(dm/dt = Kexp(-E_a/RT)

	Suie	Suie additivée
Taux de cérium (%)	0	3,3
Facteur pré-exp, K (min^{-1})	$2,4.10^{-5}$	1051
Energie d'activation, E_a (kJ/mol)	83 ± 7	37 ± 7

Les oxydes à base de cérium sont donc susceptibles de catalyser efficacement la combustion des suies Diesel. Ils sont préparés sous forme nanoparticulaire de manière à acquérir une surface spécifique élevée : à cette échelle de taille, le rapport surface/volume est très important, ce qui permet de privilégier l'oxydation à basse température par les oxygènes de surface (Fig. 4).

3.2 Principe de distribution du catalyseur dans le milieu d'application

La catalyse d'oxydation des suies est une catalyse de contact, dans la mesure où les espèces oxygénées actives générées par le catalyseur doivent migrer vers la surface des particules de suie. L'interface catalyseur-suies est donc un paramètre-clé de la réactivité du mélange [12]. En outre, une dispersion homogène du catalyseur au sein de tout le lit de suies est requise pour favoriser une combustion uniforme. On remarque sur la figure 5 que ces conditions ne sont pas remplies, car une partie du lit de suies brûle avec une cinétique comparable à celle d'une suie non additivée. Dans cet exemple, les suies sont en effet mélangées mécaniquement avec le catalyseur, ce qui ne permet pas d'accéder à un mélange suffisamment intime.
Afin de répondre à ces exigences, nous avons opté pour une vectorisation amont du catalyseur, à savoir dans le réservoir de carburant. Cette approche assure une répartition fine et uniforme des particules catalytiques au sein des suies produites dans le moteur. Ce mode de distribution original de la phase active, appelé 'fuel-borne', a été mis en oeuvre via une hydrophobation de la surface des nanoparticules catalytiques, qui autorise leur dispersion sous forme colloïdale dans le carburant Diesel. En conséquence, nos additifs Eolys™ consistent en des dispersions colloïdales organiques à base d'oxyde de cérium, redispersables dans les gazoles commerciaux. Le cliché de cryo-MET reporté en figure 6 révèle des nanoparticules

ultrafines (3-5 nm), monodisperses, et uniformément distribuées dans la phase organique. Ces sols organiques sont stables sur plusieurs années et peuvent être préparés à des concentrations importantes (>10% massique de métal) par comparaison avec des solutions de sels métalliques organosolubles (<1% massique de métal).

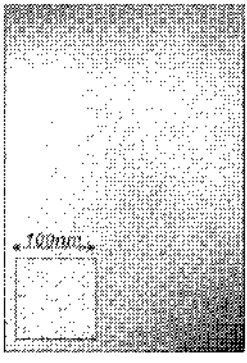


Figure 6 : Cliché cryo-MET de sols Eolys™

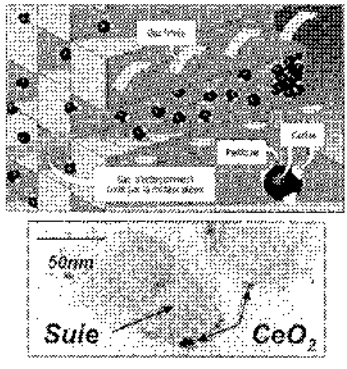


Figure 7 : Schéma et Cliché MET de suies produites par combustion sur banc moteur d'un gasoil additivé par Eolys™

La combustion d'un gazole mélangé à des sols Eolys™ produit un lit de suies ensemencées par les nanoparticules catalytiques (Fig. 7). On constate que la taille initiale de ces dernières est préservée, et qu'elles sont distribuées de manière uniforme en surface des particules de suie ce qui témoigne d'une interaction forte. Le mélange intime suie-catalyseur ainsi crée est hautement réactif. Il brûle uniformément dès 400°C avec une exothermie bien maîtrisée.
Un autre avantage majeur de l'approche 'fuel-borne', dans laquelle l'additif catalytique est vectorisé par le gazole, est d'additiver en continu le lit de suies. Par conséquent, le processus de régénération fait systématiquement intervenir du catalyseur 'frais'. Le système de dépollution est donc insensible aux phénomènes de vieillissement (par contraintes thermiques) et de passivation (en particulier par les SO_x issus des carburants soufrés) propres aux catalyseurs stationnaires.

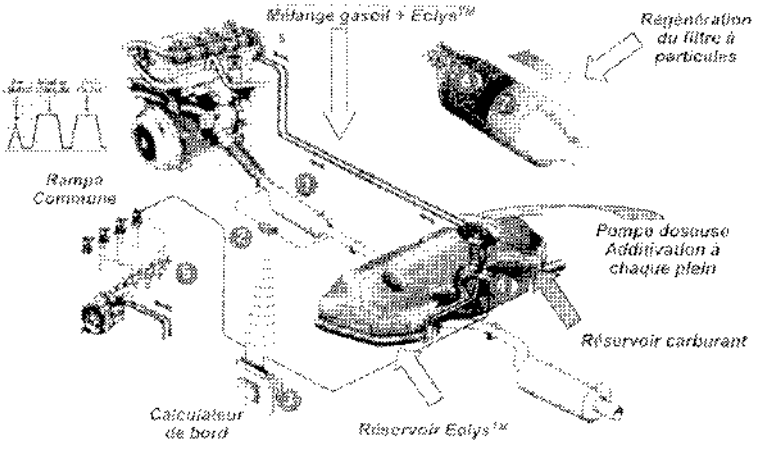
3.3 Intégration véhicule du dispositif de régénération

PSA est le premier constructeur au monde à avoir développé, en collaboration avec Rhodia, un véhicule équipé d'un filtre à particules (FAP). L'étude a fait l'objet d'un effort de recherche considérable (76,3 M€ chez PSA) sur une période courte (18 mois), qui a abouti à la commercialisation de la Peugeot 607 2.2 HDI 'Common Rail' en 2000, premier véhicule Diesel 'zéro-émission' mis sur le marché. Son système de dépollution consiste à piéger en continu dans le FAP les suies émises par le moteur Diesel, puis à les brûler séquentiellement (cf. figure 8). L'additif Eolys™, est stocké dans un petit réservoir situé sous le réservoir principal. Il est distribué dans le gazole à chaque plein par l'intermédiaire d'une pompe doseuse. Le taux d'additivation du gazole est fixé à quelques ppm en métal. Le mélange Diesel-additif est converti dans le moteur sous forme de suies hautement réactives qui viennent se déposer dans le filtre à particules. Le processus de régénération est déclenché par un calculateur qui détecte, par l'intermédiaire d'un capteur, une

valeur critique de contre-pression (typiquement 400 mbar). La régénération du FAP est alors assurée par l'élévation de la température des gaz d'échappement via une séquence de post-combustion (multiinjection de carburant à divers temps du cycle). Les gaz chauffés à 350°C en sortie de moteur traversent un précatalyseur d'oxydation qui porte la température du filtre à particules qui le jouxte à environ 450°C.

Les additifs Eolys™ doivent répondre à un ensemble d'exigences sévères pour être intégrés sur véhicules. Le tableau 2 résume les spécifications imposées pour assurer leur compatibilité avec les divers organes du véhicule.

Les additifs Eolys™ satisfont à toutes ces contraintes techniques et environnementales, et sont certifiés par les organismes de régulation européens. Ils bénéficient en outre d'une large acceptation à l'échelon européen : les agences de l'environnement d'Allemagne (UBA) et de Suisse recommandent leur utilisation en combinaison avec un filtre à particules pour toutes les applications Diesel. Le Ministère français de l'Environnement a également émis un avis favorable.



1 : Pot catalytique
2 : Capteur de pression
3 : Calculateur (commande la pompe doseuse et des séquences d'injection)
4 : Pompe doseuse
5 : Détail du système d'injection 'Common-rail'
6 : Pré-catalyseur d'oxydation
7 : Filtre à particules (FAP)

Figure 8 : Schéma du système embarqué de dépollution des émissions particulaires Diesel (Peugeot 707, 2.2 HDI 'Common Rail')

Tableau 2 : Contraintes d'intégration d' Eolys™ dans le système de dépollution embarqué

Organe véhicule	Spécification Eolys™
Réservoir Eolys™	Additif concentré (>5wt%Me) Concentration élevée (contrainte de stockage) Stabilité long terme : >5 ans Stabilité thermique : [-40,+80°C] Compatibilité plastiques et élastomères Toxicité et Ecotoxicité conformes à la réglementation
Pompe de distribution d'Eolys dans le gazole	Additif concentré (>5wt% Me) Faible viscosité, liée aux contraintes de pompage à froid Non corrosif
Carburant	Additif dilué dans le gazole (<30ppm) Solubilité dans tous les gazoles commerciaux Compatibilité avec tous les additifs gazoles Stabilité thermique du mélange gazole-Eolys:[-40,+80°C]
Réservoir, pompes et lignes d'alimentation	Additif dilué dans le gazole (<30ppm) Compatibilité plastiques et élastomères
Moteur	Additif dilué dans le gazole (<30ppm) Ne bouche pas les injecteurs Non corrosif, non abrasif, non détonnant Sans Impact sur les performances et la consommation
Filtre à particules (durabilité et maintenance)	Phase catalytique (additif converti en oxyde) Contrôle des exothermes lors de la régénération Faible taux de catalyseur résiduel (cendres) Pas d'interaction avec le filtre à particules
Emissions (NO_2, ozone, furanes, dioxine, particules,...)	Phase catalytique (additif converti en oxyde) Les émissions secondaires (dues à la régénération assistée par le catalyseur) doivent être conformes aux normes toxicologiques et écotoxicologiques en vigueur

3.4 Premiers succès commerciaux

Depuis la mise sur le marché de la Peugeot 607 2.2 HDI en 2000, la technologie s'est déclinée sur les gammes 406, 307, 807, ainsi que sur les Citroën C5 et C8, la Fiat Ulysse et la Lancia Phedra. Ceci constitue un ensemble de plus de 500 000 véhicules vendus à ce jour, ce qui démontre la fiabilité exceptionnelle de cette technologie de rupture et son réalisme économique.

4. AMELIORATION DU DISPOSITIF DE DEPOLLUTION UNE APPROCHE SYSTEMIQUE

Les challenges de développement des systèmes de dépollution Diesel résultent d'une combinaison complexe d'aspects

- Techniques : efficacité, fiabilité, longévité, compatibilité matériaux,
- Economiques : coût global du système et de sa maintenance,
- Environnementaux : émissions secondaires,
- Géographiques : flexibilité en fonction des caractéristiques des gazoles,
- Marketing : surcoût lié au dispositif, transparence pour le conducteur, performances acoustiques, contraintes de maintenance.

Les démarches d'optimisation relèvent aujourd'hui d'une approche systémique, basée sur le codéveloppement d'organes complémentaires tout en maintenant la fonctionnalité globale du dispositif. Pour illustrer cette approche, nous allons décrire l'une des améliorations que nous avons récemment apportées au système de dépollution Diesel.

4.1 Identification d'un axe d'amélioration

La mise en service et le suivi d'un grand nombre de véhicules ont mis en évidence le besoin d'accroître la durée de vie du filtre à particules. Ce dernier est progressivement rempli par les résidus minéraux de régénération (cendres), de telle sorte qu'il doit périodiquement être nettoyé. Cette opération de maintenance était réalisée initialement tous les 80 000km, dans le cadre du plan d'entretien du véhicule, ce qui avait un impact direct sur le coût de la technologie, considérée en outre comme complexe. Un objectif ambitieux mais réaliste était donc de proposer un système de dépollution autonome sur la durée de vie moyenne des véhicules, à savoir 250.000 km.

4.2. Amélioration des performances des catalyseurs Eolys™

Les cendres sont majoritairement composées de particules catalytiques qui sont quantitativement piégées par le filtre pour éviter toute pollution secondaire par le dispositif de régénération. La diminution du niveau d'additivation du catalyseur dans le gazole est donc de nature à diminuer la vitesse d'accumulation des cendres dans le FAP. Nous avons développé dans cette optique des catalyseurs plus actifs, permettant de maintenir les performances du système actuel à des teneurs plus faibles dans le carburant.

De nombreux catalyseurs de combustion peuvent remplir ce rôle (Cu, Ag, Mn,...), mais ils sont généralement trop actifs et induisent des exothermes trop importants (fragilisation du FAP). Certains d'entre eux génèrent par ailleurs des émissions secondaires (exemple Cuivre ⇒ dioxines) qui interdisent leur utilisation dans l'application. Nous avons donc modulé l'activité du catalyseur de première génération à base de cérium pour trouver le meilleur compromis entre activité et exothermicité.

Ainsi le dopage des nanoparticules de CeO_2 par du fer permet de contrôler précisément l'activité du catalyseur. Le paramètre critique est la stœchiométrie Ce/Fe. Une étude d'application poussée, sur banc moteur puis en condition de roulage réel, a permis de mettre en évidence la composition catalytique optimale pour l'application. Ces catalyseurs de seconde génération présentent des performances remarquables, détaillées dans le tableau 3. Leur niveau de dosage extrêmement faible diminue le taux d'accumulation de cendres d'environ 60%, ce qui porte l'autonomie du filtre à particules de 80.000 à 120.000 km. En outre, la vitesse de régénération du filtre est considérablement accrue tout en maintenant un effet exothermique parfaitement contrôlé.

Tableau 3 : Comparaison des performances des additifs Eolys™

	Eolys™ Génération I	Eolys™ Génération II
Niveau de dosage (ppm)	25	10
Température d'inflammation suies additivées (°C)	460	410
Durée de régénération du FAP à 500°C (s)	1600	400
Température maximale durant la régénération (°C)	700	755
Contraintes thermiques maximales durant la régénération (°C/cm)	55	55

Ces améliorations significatives ont conduit à la mise sur le marché des additifs Eolys de seconde génération en Novembre 2002. Ils équipent désormais toute la gamme de véhicules de PSA équipés de filtres à particules.

4.3. Amélioration de l'intégration véhicule

Parallèlement à l'accroissement de performances du catalyseur, les technologies de filtres à particules ont réalisé des progrès significatifs. De nouveaux filtres plus volumineux (5,66"x9") mais intégrables sur véhicule permettent d'atteindre un autonomie de 150.000 km en combinaison avec l'additif Eolys™ de seconde génération. Une augmentation supplémentaire de volume du FAP pour atteindre la cible des 250.000 km n'est cependant pas envisageable compte tenu de la place disponible sur le véhicule. La géométrie des filtres a donc été retravaillée en profondeur, de manière à optimiser le rapport capacité utile de stockage sur volume total de filtre. En juin 2003, PSA a annoncé la mise sur le marché de la troisième génération de FAP. Basée sur un nouveau design (appelé 'Octosquare') développé par Ibiden, elle présente des canaux d'entrée plus volumineux qui autorisent une augmentation de 50% de la capacité de stockage pour des dimensions identiques à l'existant. Ces derniers développements permettront d'atteindre l'autonomie totale recherchée lorsque ces filtres seront utilisés avec les catalyseurs Eolys™ de nouvelle génération en cours de développement (encore plus actifs et plus concentrés).

Dans le même temps, la diminution du taux d'additivation du catalyseur combinée à l'augmentation de sa concentration initiale permettra de diminuer la quantité d'Eolys™ nécessaire et d'envisager un additif embarqué pour la durée de vie du véhicule. Une nouvelle approche quant à l'intégration au sein du véhicule du réservoir de stockage et du système de pompage (plus efficace et précis pour des liquides visqueux) est développée en partenariat avec Inergy. Il en résulte un système compact (de 5 L en 2000 à moins de 1,5 L à l'horizon 2004), autorisant des mises à niveau plus faciles, et directement intégrable sur le réservoir actuel de gazole.

Cette démarche intégrée permet de simplifier la technologie FAP + catalyseur 'fuel-borne' et d'en diminuer le coût global. Elle devrait contribuer à l'imposer sur le marché de la dépollution Diesel.

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La combinaison d'un filtre à particules avec un catalyseur 'fuel-borne' à base de cérium est une technologie efficace, fiable et robuste pour l'élimination des émissions particulaires des véhicules Diesel. Elle reste aujourd'hui l'unique dispositif ayant fait ses preuves sur le marché et susceptible de satisfaire aux réglementations internationales les plus sévères (Europe, USA, Japon,...) en matière de pollution particulaire. Utilisée en combinaison avec les systèmes d'élimination des NO_x (tels que l'EGR), elle permet aux constructeurs automobiles de passer la norme Euro IV qui entrera en vigueur en 2005, voire même Euro V pour ce qui est de l'élimination des particules.
PSA a décidé d'étendre ce dispositif à toute sa gamme de véhicules, soit environ 1 million d'unités en 2006. En outre, l'accord récent signé avec Ford témoigne du déploiement commercial et géographique de la technologie utilisant les additifs catalytiques Eolys™.
Ce travail illustre également une certaine stratégie de développement que nous cherchons à déployer pour accroître la vitesse de mise sur le marché des innovations de rupture. Cette stratégie s'appuie sur des partenariats étroits (ici avec les constructeurs et équipementiers automobiles (Ibiden Inergy,...) qui permettent de mieux anticiper et cerner les besoins du marché tout en identifiant les véritables points de blocage. Ainsi, les récentes améliorations apportées au système en collaboration avec ces leaders dans leur cœur de métier permettront de passer un cap en terme d'intégration et rendront inutiles dans un proche futur les opérations actuelles de maintenance.

6. REFERENCES

1. Zelenka P., Cartellieri W., Herzog P., Applied Catalysis B : Environmental **10**, 3-28 (1996)
2. Marcuccilli F., Thèse Univ. Haute Alsace (1993)
3. Gilot P., F. Bonnefoy, SAE 932496 (1993)
4. Neeft J.P.A., Thèse Univ. Delft (1995)
5. Setzer C., Schutz W., New frontiers of catalysis, 10th Int. Congr. on Catalysis, Budapest (1992)
6. Alsthrom A.F., Ingemar Odenbrand C.U., Applied Catalysis, **60**, 143-156 et 157-172 (1990)
7. Walker P.L., Taylor R.L., Ranish J.M., Carbon, **29**(3), 411-421 (1991)
8. McKee D.W., Carbon, **8**, 623-635 (1970)
9. Neeft J.P.A., Makkee M., Moulijn J.A., Applied Catalysis B : Environmental, **8**, 57-78 (1996)
10. van Doorn J., Varloud J., Mériaudau P., Perrichon V., Appl. Catalysis B : Environmental,**1**, 117-127 (1992)
11. Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M., Catalysis Today, **50**, 285-298 (1999)

12. Neeft J.P.A., Van Pruissen O.P., Moulijn J.A., Appl. Catalysis B : Environmental, **12**, 21-31 (1997)

Les lubrifiants pour automobiles

Bernard SILLION

Service Central d'Analyse du CNRS,
Chemin du Canal, Echangeur de Solaize, BP 22, 69390 Vernaison
b.sillion@sca.cnrs.fr, bernard.sillion@wanadoo.fr

RESUME : La consommation de lubrifiants pour automobiles en France a été de 450 000 tonnes en 2002. Ces lubrifiants sont obtenus par mélange d'une huile de base d'origine pétrolière (80%) avec un "paquet" d'additifs divers (20%). Une huile minérale est caractérisée par ses propriétés rhéologiques : point d'écoulement, viscosité et indice de viscosité (VI), qui est une valeur empirique indiquant les variations de la viscosité en fonction de la température. Le "paquet" d'additifs améliore la résistance à l'oxydation, abaisse le point d'écoulement, élève le VI, contribue à la propreté du moteur et assure une protection contre l'usure et la corrosion. Actuellement la principale incitation pour l'amélioration des performances des lubrifiants est à rechercher dans la tendance à l'espacement des vidanges.

ABSTRACT : The consumption of automotive lubricants in France was 450 000 metric tons in 2002. Those lubricants are obtained by blending a petroleum base (80%) with a package of different additives (20%). The feature of the mineral base is its rheological behaviour: pour point, viscosity and viscosity index (VI), which is an empirical number characterizing the temperature dependence of the viscosity. The additive package improves the oxidation stability, the rheological behaviour (pour point and VI), maintains the motor cleanliness and insures corrosion and wear protection. The most incentive for improving lubricant performances is the increasing time between oil changes.

MOTS-CLÉS : lubrifiant, automobile, huile minérale, rhéologie, additif

1. INTRODUCTION [1]

En 2001 la France a consommé 17,3 millions de m^3 d'essence, 35 millions de m^3 de gazole et 450 000 t de lubrifiants pour son parc de véhicules automobiles et utilitaires.
Depuis le développement de la traction automobile, motoristes et spécialistes de la lubrification ne cessent d'innover pour augmenter le rendement des moteurs : augmenter la puissance en réduisant la consommation.
On sait que, dans un moteur conventionnel, on transforme le mouvement linéaire des pistons en mouvement circulaire à l'aide du vilebrequin. Les assemblages sont réalisés avec un jeu optimal et fonctionnent dans un environnement de lubrifiant qui est distribué au niveau des coussinets. Pour un bon fonctionnement, le lubrifiant doit former un film d'huile continu entre les pièces en mouvement. Pour suivre l'évolution de ce film d'huile, on s'intéresse à la variation du coefficient de frottement (F) par rapport à une grandeur,S,(nombre de Sommerfeld) prenant en compte le produit de la vitesse de rotation de l'arbre (N) par la viscosité de l'huile (η) divisé par la pression diamétrale du palier :

$$S= \eta.N / p\ (r/j)^2$$

Dans cette expression, on voit apparaître des caractéristiques spécifiques du palier,son rayon (r), et le jeu radial (j.) Cette variation représentée par le diagramme de Stribeck [2] (Fig. 1) montre trois zones. La première, descendante, part du domaine dans lequel il y a contact direct entre les pièces en mouvement, c'est une zone de lubrification solide qui peut entraîner le grippage. Dans la seconde zone, l'épaisseur du film d'huile est de même dimension que les rugosités des métaux et il y a encore quelques contacts métal-métal c'est le domaine du graissage limite. La troisième zone commence lorsque les surfaces métalliques sont totalement séparées par la formation du film, c'est le régime hydrodynamique pour lequel l'épaisseur du film est deux fois supérieure aux rugosités du palier. On voit que pour une pression donnée sur le palier, la formation du film dépend de la viscosité de l'huile et de la vitesse de rotation. On remarque sur la courbe de Stribeck que le coefficient de frottement peut être abaissé dans la zone de lubrification solide par l'introduction dans l'huile d'additifs qui seront discutés plus loin.

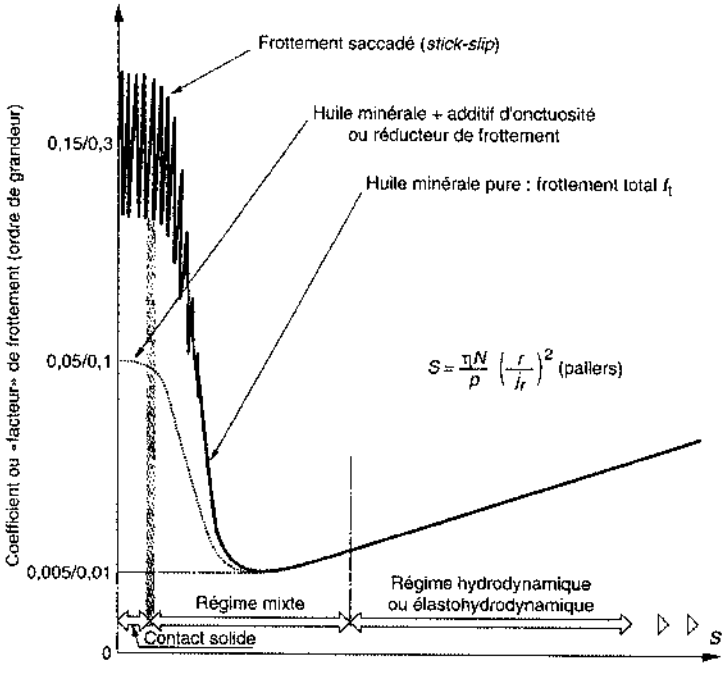


Figure 1 : Diagramme de Stribeck [2]

La viscosité de l'huile joue un rôle important pour le contrôle du régime hydrodynamique et pour l'alimentation des coussinets ; en effet ,l'huile est distribuée

par une pompe et son débit, Q, est fixé par l'équation de Poiseuille :

$$Q = \Pi.\Delta p.R^4 / 8\eta.L$$

R et L sont les rayons et longueur de la canalisation, Δp, la différence de pression entre entrée et sortie de la canalisation et η, la viscosité de l'huile.
On aura donc tendance à rechercher une huile peu visqueuse pour les démarrages à froid, mais lorsque la température s'élève, la viscosité diminue, le film devient fragile, d'une part, et, d'autre part, une partie de l'huile sera perdue par passage dans les cylindre et combustion. Dans le passé on réglait ce problème par changement de l'huile au moment des changements de saisons ; depuis, on a mis au point des huiles dites multigrades qui travaillent dans un large intervalle de température grâce à des additifs polymères.
Si la viscosité et les propriétés d'écoulement de l'huile sont des paramètres fondamentaux, il faut aussi prendre en compte la stabilité chimique dans les conditions de fonctionnement. Un moteur est un excellent réacteur d'oxydation, grâce à une température élevée, la présence d'air, une excellente agitation et la présence de métaux catalyseurs d'oxydation. Les résultats de cette oxydation se manifestent par la formation d'acides organiques très corrosifs et de polymères qui restent en suspension puis se déposent sous forme de vernis sur les parois. L'oxydation doit donc être retardée au maximum et ses conséquences combattues par les additifs.
En résumé, un lubrifiant est constitué d'une huile de base (80-85%), qui fixe la viscosité de base, et d'additifs (15-20%) qui améliorent les propriétés d'usage et assurent la durabilité.

2. BREF HISTORIQUE DE L'EVOLUTION DES HUILES POUR MOTEURS

Durant la deuxième guerre mondiale, la campagne de Russie en hiver a fait prendre conscience aux armées allemandes de l'importance de la viscosité à basse température et il est apparu que les huiles riches en paraffines ne permettaient pas les démarrages par grands froids.
Cependant, les deux évolutions les plus marquantes depuis 50-60 ans ont été tout d'abord le développement des huiles détergentes qui permettent d'éviter l'encrassement par les produits d'oxydation de l'huile et, bien sûr, la mise sur le marché des huiles multigrades qui évitent aux utilisateurs les changements d'huile lors des variations de température saisonnières.

3. LES ENJEUX ECONOMIQUES ET LES DIFFERENTS ACTEURS (DONNEES 2002) [1]

Le commerce extérieur des lubrifiants et additifs (tous lubrifiants et additifs confondus) a présenté en 2002 un excédent de 1,2 milliards €.

3.1 Les huiles de base

Les raffineries françaises ont produit 1 743 252 t d'huiles de base dont :
-665 900 t pour la fabrication des lubrifiants (tous usages confondus dont les lubrifiants pour automobiles),
-188 500 t pour la fabrication et la formulation des additifs,
-887 900 t pour l'exportation
A côté de ces chiffres, on constate que la production d'huile régénérée à partir d'huiles usagées n'est que de 36 849 t.

3.2 Les lubrifiants pour automobiles

La consommation française a été de 450 000 t en 2002 (en baisse de 1% par rapport à 2001). Cela correspond à 53,6% de la consommation totale des lubrifiants en France.
Il est intéressant de noter que la consommation moyenne de 1,34 L/1000 km pour les véhicules utilitaires a baissé de 53% par rapport à 1990. Cette consommation n'est que de 0,56 L/1000 km pour les véhicules particuliers, ce qui correspond à une baisse de 28% par rapport à1990.
Il ne faudrait cependant pas attribuer cette évolution aux seuls progrès de la formulation car la conception des moteurs a considérablement évolué depuis 1990.

3.3 Le marché Français des additifs de lubrification

La consommation des additifs pour huiles de moteurs était en 2002 de l'ordre de 90 200 t pour un marché total d'additifs de lubrification de 129 969 t comprenant les additifs pour moteurs 2 temps, pour huiles industrielles, pour transmissions, pour le travail des métaux, etc.

3.4 Les acteurs

En ce qui concerne les huiles de base, la capacité de production française est de 2 110 000 t sur 5 sites : Exxon Mobil-Dunkerque : 330 000 t, Exxon Mobil-Port Jérôme : 500 000 t ; Exxon Mobil-Notre Dame de Gravenchon : 400 000 t, Shell-Petit Couronne : 360 000 t et Total- Gonfreville : 520 000 t.
En ce qui concerne les fabricants et importateurs d'additifs, 11 sociétés couvrent le domaine en France : Total (Atofina), PCAS, Brentag spécialités, Chevron Chemical SA-Oronite, CIBA Specialty Chemicals, Ethyl France, Infineum France, Lavolée chimie, Lehvoss France SA, Lubrizol France SA et Rhomax France.

4. LES LUBRIFIANTS POUR AUTOMOBILES ET LEURS ADDITIFS

4.1 L'huile de base, préparation et caractérisation [3]

Les opérations de raffinage produisent la quasi-totalité des bases lubrifiantes dites "bases minérales", qui sont des mélanges complexes d'hydrocarbures paraffiniques, naphténiques (cycloparaffines) et aromatiques Très grossièrement, le schéma de raffinage (Fig. 2) est basé sur une distillation atmosphérique qui permet de recueillir dans l'ordre des points d'ébullition croissants les gaz, les essences, le kérosène et les gazoles. Le résidu de distillation atmosphérique est distillé sous vide, une partie des distillats retourne vers les gazoles. Le résidu de distillation est soumis à un traitement qui consiste à faire précipiter les asphaltes. Les distillats lourds et le résidu désasphalté sont traités par solvant pour éliminer les aromatiques et hétérocycles soufrés. On élimine ensuite une partie des paraffines en les faisant cristalliser par refroidissement et les huiles sont purifiées par un traitement à l'hydrogène.

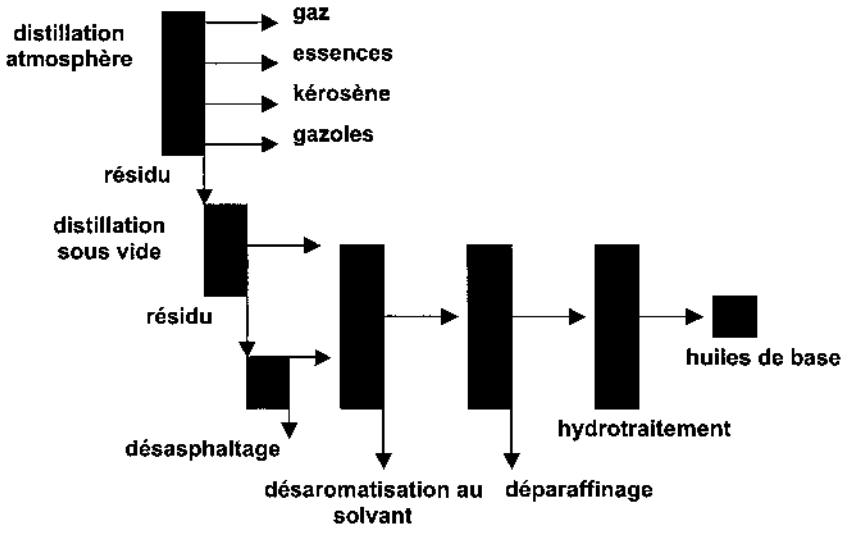


Figure 2 : Schéma de raffinage des huiles

L'huile de base est caractérisée par sa viscosité à froid et à chaud et l'on souhaite la plus faible variation possible entre les deux valeurs. Cette variation est caractérisée par une grandeur empirique "l'indice de viscosité" ou VI (viscosity index) reliant les viscosités à 40°C et à 100°C (norme ASTM D2270) :

$$VI = 100\ (L - U)/(L - H)$$

où U, L et H sont respectivement les viscosités cinématiques (mm^2/s) à 40 °C de l'huile testée, d'une huile de référence d'indice 0 et d'une huile de référence d'indice 100.

Le point d'écoulement (température au-dessous de laquelle l'huile ne s'écoule plus) et la volatilité sont deux autres caractéristiques importantes pour définir une huile.

Les propriétés rhéologiques sont liées à la composition chimique de la base :

-Les paraffines linéaires élèvent le point d'écoulement,
-Les aromatiques abaissent le point d'écoulement et le VI,
-Les isoparaffines sont les structures les plus performantes : elles abaissent le point d'écoulement et augmentent le VI.

Sur la base de ces observations les raffineurs ont développé des procédés pour améliorer les bases lubrifiantes :

-L'hydrocraquage des distillats sous vide transforme les naphtènes en isoparaffines,
-L'hydroraffinage transforme les aromatiques en naphtènes,

-L'hydroisomérisation provoque la conversion des paraffines linéaires en isoparaffines.

De plus, l'industrie propose des bases synthétiques : polyα-oléfines PAO et esters, qui sont entrées dans la composition de formules commerciales . Les polyα–oléfines sont préparées par polymérisation de coupes centrées sur le déc-1-ène par un amorçage cationique (BF_3), [4] suivie d'une hydrogénation pour éliminer les insaturations. Le mélange obtenu (dimère, trimère, tétramère,...) possède une structure d'isoparaffine, donc d'excellentes propriétés, supérieures à celles des bases hydrotraitées. Les esters organiques sont préparés à partir de diacides ou de diols aliphatiques, de monoacides et d'alcools. Le contrôle de la masse molaire permet d'ajuster viscosité, point d'écoulement, VI et volatilité.
L'indice de viscosité des huiles minérales est compris entre 90 et 100, celui des bases hydrotraitées entre 120 et130, celui des PAO peut être supérieur à 140 et enfin celui des esters peut atteindre 200. Les bases synthétiques ont un coût plus élevé et ne sont utilisées que pour préparer des lubrifiants de haut niveau.

4.2 Les classifications et les performances des lubrifiants

- Les classifications :

Aux USA, l'American Petroleum Institute (API) et en Europe l'Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA) ont défini des spécifications qui caractérisent les lubrifiants pour automobiles et toute nouvelle huile doit subir une série de tests (analytiques et bancs d'essais moteurs) pour être homologuée.
La classification par viscosité est basée sur une norme de la "Society of Automotive Engineers", norme SAE J 300, qui définit les propriétés à froid et à chaud selon le tableau 1.

*Tableau 1 : **Classification SAE J 300 des lubrifiants pour automobiles.***

Grade SAE	Viscosité à la température (°C) en cP ou mPa.s^{-1} ASTM D2602	Température limite de pompage (°C) ASTM D3829 (max.)	Température limite de pompage (°C) ASTM D468 (max.)	Viscosité à 100 °C en cSt ou mm^2.s^{-1} ASTM D445 (min.)	Viscosité à 100 °C en cSt ou mm^2.s^{-1} ASTM D445 (max.)
0W	3 250 à - 30	- 35	--	3,8	--
5W	3 500 à - 25	--	- 30	3,8	--
10W	3 500 à - 20	--	- 25	4,1	--
15W	3 500 à - 15	--	- 20	5,8	--
20W	4 500 à - 10	-15	--	5,6	--
25W	6 000 à - 5	-10	--	9,3	--
20	--	--	--	5,6	≤ 8,3
30	--	--	--	9,3	≤ 12,5
40	--	--	--	12,5	≤ 16,3
50	--	--	--	16,3	≤ 21,9
60	--	--	--	21,9	≤ 26,1

A partir de ce tableau on caractérise une huile monograde hiver (ex : 10W) ou été (ex : SAE 40) ou une huile multigrade si elle répond aux critères rhéologiques exigés pour les basses et hautes températures. Par exemple une huile 5W40 assure un bon démarrage à froid et un bon comportement à chaud.

- ***Les performances des huiles*** sont définies en prenant en compte l'évolution de la viscosité, la formation des dépôts, les pertes de lubrifiants, la formation de cendres sulfatées, la réduction de consommation.... en fonction des différentes conditions de fonctionnement. Aux USA, les niveaux de performances sont établis pour les moteurs à essence S et pour les diesels D par une lettre à partir de A avec sévérité croissante : une huile qui a passé les tests d'une séquence SJ est de meilleure qualité qu'une huile qui ne satisfait que la séquence SH. En Europe, l'ACEA dispose d'un système comparable avec trois classifications : A pour les moteurs à essence, B pour les diesel et E pour les utilitaires. La sévérité des tests est définie par un chiffre suivi de l'année de la modification du test : par exemple, une huile pour moteur à essence A3 98 est plus performante qu'une huile cotée A2 96.
C'est pour obtenir les niveaux de performance les plus élevés qu'intervient la formulation par les additifs.

4.3 Les additifs [5]

On peut classer les additifs en trois grandes catégories : ceux qui améliorent la stabilité chimique de l'huile ou inhibent les effets des produits de dégradation, ceux qui améliorent les propriétés rhéologiques et enfin ceux qui protègent les surfaces métalliques et ont un effet anti-usure.

4.3.1 Additifs améliorant la stabilité chimique du lubrifiant ou inhibant les effets des produits de dégradation

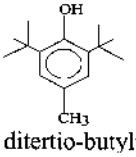
Les additifs anti-oxydants :
L'oxydation de l'huile provoque la formation de deux types de produits : les acides organiques de faibles masses molaires très corrosifs pour les métaux, et des composés oxygénés de masses molaires comprises entre 500 et 3000 g/mole qui dans une première étape augmentent la viscosité avant de polymériser, précipiter dans l'huile et enfin former des dépôts sur les parois.
Le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures par l'air est de nature radicalaire [6] (Fig. 3) et les additifs agissent soit en désactivant les métaux catalyseurs par complexation d'un degré d'oxydation, soit en décomposant les peroxydes formés par action de l'oxygène sur les radicaux hydrocarbonés, soit en transformant les radicaux de la chaîne d'oxydation en radicaux stables.
On utilise des phénols ou des arylamines substitués ou des composés soufrés qui forment des radicaux stables ; les dialkyl-dithiophosphates de zinc sont très largement utilisés car ils ont un effet anti-usure en plus de l'effet antioxydant.

Les additifs détergents et dispersants
Ces additifs sont destinés à limiter les effets produits par l'oxydation que les antioxydants ne peuvent totalement empêcher. Il faut neutraliser les acides organiques pour limiter la corrosion et le lubrifiant doit contenir une réserve de base (carbonate de calcium) ; il faut maintenir en suspension les particules de polymères organiques et éviter ainsi la formation de vernis sur les parois métalliques chaudes.
Les additifs dispersants et détergents possèdent une structure tensioactive constituée d'une partie organique soluble dans l'huile et d'une partie polaire ; ce caractère est responsable de deux comportements : l'adsorption sur les surfaces polaires et l'auto-association dans l'huile pour former des micelles. (Fig.4).

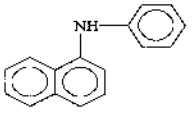
R-H + initiateur métallique → R°
R° + O^2 → ROO°
ROO° + RH→ ROOH + R°

✓ **Mode d'action des antioxydants**
- désactiver les métaux par complexation
- stopper la chaîne radicalaire
- décomposer les hydroperoxydes

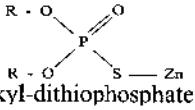
✓ **Structures employées**



ditertio-butylphénol



alpha-naphtylamine



dialkyl-dithiophosphate de Zn

Figure 3 : les additifs antioxydants

-*Les dispersants* sont des tensioactifs organiques la partie hydrocarbonée est constituée de polyisobutylène dont la masse molaire est de l'ordre de 1000 à 2000 g/mole la partie polaire est de nature succinimide. (Fig. 5). Ils sont particulièrement utiles pour les véhicules fonctionnant en milieu urbain (arrêts et démarrages fréquents) pendant lesquels l'oxydation provoque la formation de beaucoup de boues insolubles. On verra qu'il est possible de conférer des propriétés dispersantes aux polymères améliorant le VI par une démarche analogue qui consiste à fixer sur le polymère des fonctions azotées ou oxygénées polaires.

-*Les détergents* sont des sels d'acides organiques ou de phénols et de métaux divalents (calcium et magnésium).(Fig. 6). Le cœur de la micelle a la capacité de stocker une quantité de carbonate largement excédentaire à la stoechiométrie. Cette réserve définie par le "total basic number" ou TBN selon la norme ASTM D664, sert à neutraliser les acides organiques qui se forment pendant le fonctionnement du moteur. Ces additifs ont deux autres fonctions par adsorption sur le métal : ils empêchent la formation de vernis qui proviennent de la polymérisation des dépôts organiques, et, ils ont un effet anticorrosion.

⇨ **Le rôle**

Limiter l'effet de la formation des boues provenant de l'oxydation.

⇨ **Les détergents**

Contiennent une réserve de base TBN neutralisant les acides ;
Empêchent la formation des vernis sur les surfaces chaudes du moteur.

⇨ **Les dispersants**

Maintiennent les boues naissantes en suspension dans l'huile.

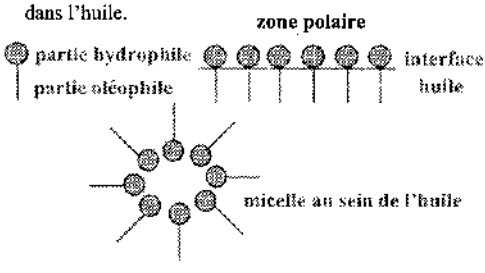


Figure 4 : Organisation des additifs détergents et dispersants dans l'huile

4.3.2 Les additifs améliorant les propriétés rhéologiques des lubrifiants [7]

-Le point d'écoulement des huiles et les additifs anti-congelants

Le refroidissement d'un lubrifiant provoque la cristallisation des paraffines vers -10°C (c'est le "point de trouble" mais l'huile s'écoule car les cristaux sont dispersés. Si la température continue à s'abaisser, on observe la croissance de ces cristaux et la formation d'une phase continue qui emprisonne les autres constituants de l'huile, ce interdit l'écoulement. La température en dessous de laquelle le lubrifiant ne s'écoule plus est définie comme « point d'écoulement » Ce phénomène se produit bien que ce réseau ne représente que 1 à 5% de la masse de l'huile, on peut s'opposer à sa formation en modifiant la croissance des cristaux de paraffines. Pour cela on introduit des oligomères possédant des chaînes alkyles qui s'adsorbent sur une face du cristal en croissance, en modifient la forme et perturbent ainsi l'organisation du réseau.
Les produits dits "anticongelants" commercialisés sont des alkylnaphtalènes, des polyacrylates d'alcools à longues chaînes (Fig. 7) ou des polystyrènes alkylés.

-Les additifs améliorant l'indice de viscosité (VI)

Les bases lubrifiantes d'origine pétrolière ont un VI qui ne dépasse pas 100. Or il est important que la viscosité de l'huile diminue le moins possible pendant le fonctionnement à chaud pour éviter la rupture du film d'huile. Les propriétés des polymères en solution permettent de résoudre ce problème.
La viscosité d'une solution de polymère dépend de la concentration, certes, mais aussi du volume qu'occupe chaque macromolécule dans le solvant. Ce volume

dépend lui-même de l'importance des interactions entre le solvant et le polymère [4]. L'huile de base (naphténique, paraffinique et faiblement aromatique) est un assez mauvais solvant des polymères et les forces de cohésion des motifs du polymère entre eux seront plus fortes que les interactions entre l'huile et le polymère. La chaîne polymère peu gonflée occupera un faible volume dans l'huile et l'augmentation de la viscosité sera faible. Lorsque le moteur fonctionne, la température s'élève, le pouvoir solvant de l'huile augmente, ses interactions avec le polymère se traduisent par une augmentation du volume de la macromolécule donc de sa contribution à la viscosité de la solution qui compense la perte de viscosité que l'augmentation de la température fait subir à l'huile.(Fig. 8).
L'utilisation des polymères n'est pas sans poser de problème, l'un des plus important est le comportement des solutions soumises à un gradient de cisaillement (ce qui se produit dans un moteur), qui provoque des coupures, donc diminue la masse molaire donc l'effet sur la viscosité.
Néanmoins, ces additifs sont très largement utilisés et actuellement on en commercialise deux grandes familles :

Les polymères hydrocarbonés (Fig. 9) : Le poyisobutène est obtenu par amorçage cationique [4], les copolymères de l'éthylène et du propylène (olefin copolymers OCP) sont préparés par catalyse de coordination [4] ; leurs masses molaires sont de l'ordre de 50 000 à 100 000 Da. Les copolymères diène-styrène sont obtenus par amorçage anionique [4] et hydrogénés ensuite pour éliminer les insaturations. Leurs masses molaires sont de l'ordre de 120 000 Da.

Les polymères à fonction ester.(Fig. 10) Ce sont des polyméthacrylates de masses molaires comprises entre 150 000 et 500 000 Da, obtenus par polymérisation de méthacrylates d'alcools de C_8 à C_{14} par voie radicalaire [4].
Dans les deux familles, OCP et polyméthacrylates, on commercialise des additifs de VI qui possèdent des propriétés dispersantes qui sont obtenus par introduction sur la macromolécule de fonction polaires [5]

-Les produits anti-moussants
La présence d'agents tensioactifs dans les formules et la forte agitation en présence de gaz provoque la formation de mousse. L'ajout de quelques parties par million de dérivés de silicones permet d'éviter ce phénomène.

4.3.3 Les additifs extrême pression et anti-usure

Lorsque le lubrifiant fonctionne en régime hydrodynamique, le film d'huile est stable et il n'y a pas réellement de problème d'usure. En conditions plus sévères, si les pièces se rapprochent si le film se rompt le frottement peut provoquer de l'arrachement de métal. En conditions extrêmes l'échauffement peut conduire à la soudure des pièces. Les additifs extrême pression et anti-usure ont pour rôle de créer un lubrifiant solide par réaction avec la surface. Les produits commerciaux son t des composés organiques contenant du chlore, du soufre ou du phosphore. Ces atomes réagissent avec le métal au moment de la décomposition thermique de l'additif en créant une interface plus ductile qui joue le rôle de lubrifiant solide
On utilise par exemple des produits de réaction du soufre avec des oléfines des dérivés dithiophosphoriques ou des phosphomolybdates (Fig. 11).

5. LA FORMULATION

Les propriétés rhéologiques (viscosité et point d'écoulement) sont les paramètres de base du formulateur qui recherche un grade SAE. Pour cela on combine quelques bases lubrifiantes pour obtenir viscosité et pompabilité à basse température. On ajoute alors un "paquet" d'additifs antioxydants anti-usure, extrême pression et détergent dispersant pour obtenir le niveau de performances SAE ou ACEA et le grade définitif de viscosité SAE est apporté par l'additif de VI.
Le tableau 2 résume pour chaque additif les quantités utilisées pour la formulation.

Tableau 2 : Proportions d'additifs entrant dans la formulation du lubrifiant.

Propriétés		Additifs	
Pt écoulement de - 12 °C à (- 25, - 35 °C)	↘	Anticongelants Polymères	0,1 à 0,5 %
Augmentation sélective de la viscosité à haute température		Améliorants d'indice de viscosité Polymères	5 à 10 %
Détergence Neutralisation, dispersion des polluants	↗	Détergents et dispersants Organométalliques et sans cendre	3 à 15 %
Moussage	↘	Antimousse Huile de silicone	10 à 100 ppm
Rouille et corrosion	↘	Antirouille Anticorrosion	0,05 % 1 %
Stabilité à l'oxydation	↗	Antioxydants DTPZ, dérivés phénoliques et aminés	1 à 10 %
Capacité de charge en régime limité	↗	Anti-usure, extrême pression DTPZ et produits phosphorés, soufrés, chlorés	1 à 10 %

6. CONCLUSION ET TENDANCES

Il est clair que l'espacement des vidanges qui est actuellement de 30 000 Km est un facteur important pour renforcer les performances des lubrifiants en particulier en ce qui concerne les exigences pour la résistance à l'oxydation et la réduction de la teneur en cendres sulfatées. Un autre facteur incitatif actuel est à rechercher dans le développement des pots catalytiques qui implique que la combustion du lubrifiant ne provoque pas la formation de poison des catalyseurs.

7. REMERCIEMENTS

L'auteur remercie le Centre Professionnel des Lubrifiants qui a fourni les éléments statistiques de la référence 1.

8. REFERENCES

1. Lubrifiants 2002, Centre Professionnel des Lubrifiants,Les Passerelles, 104 B^{d} Albert 1^{ier}, 92563 Rueil Malmaison Cedex ; http://www.cpl-lubrifiants.com

2. J.Ayel et M.Born, Lubrifiants et Fluides pour l'Automobile, Editions Technip, Paris, 1998, p.26

3. G.Heinrich, dans : Petroleum Refining , **vol 1**, Chapitre 10, J.P.Wauquier éd., EditionsTechnip, Paris, 1995

4. Pour tous les aspects concernant les polymères voir :
M.Fontanille et Y.Gnanou ; Chimie et Physico-Chimie des Polymères ; Dunod, Paris 2002

5. M.J.Satriana ; Synthetic oil and lubricating additives, Chemical Technology Review N° 207, NDC, Park Ridge (NJ) USA , 1982

6. J.P.Mercier et P.Godard, Chimie Organique, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne,1 995, p.278

7. J.Briand, J.Denis et G.Parc, Propriétés Rhéologiques des Lubrifiants, Editions Technip, Paris, 1985

Dispersion de concentrés de fluides de coupe aqueux modèles dans de l'eau dure

Christophe DICHARRY, Henri BATALLER, Saliha LAMAALLAM, Jean LACHAISE

UMR 5150, Thermodynamique et Energétique des Fluides Complexes,
Centre Universitaire de Recherche Scientifique, BP 1155, 64013 Pau Cedex

RESUME : Les fluides de coupe aqueux servant à l'usinage des métaux sont en règle générale des émulsions d'huile-dans-l'eau obtenues par dispersion de concentrés dans l'eau de distribution urbaine. Dans ce travail, nous avons essayé d'établir les mécanismes d'émulsification de concentrés de fluide de coupe aqueux. Pour cela, trois concentrés modèles ont été formulés à partir d'une huile de paraffine, d'eau dure, de borate de monoéthanolamine (BMEA) et d'un mélange de surfactifs d'affinités opposées. La micro-structure de ces concentrés a été déterminée par des mesures de conductivité électrique et des observations au microscope polarisant. Chacun de ces concentrés a été ensuite ajouté rapidement et d'un seul trait à une eau de dureté fixée à 40°f. Ces mélanges ont été alors homogénéisés par simple agitation manuelle. Les rapports de mélange (concentré/eau dure) 2,5/97,5, 5/95, 10/90, 20/80, 40/60 et 50/50 ont été étudiés. Les émulsions obtenues présentent toutes un diamètre de gouttelettes moyen en volume inférieur à 50 nm. Les observations au microscope d'une goutte de concentré déposée avec précaution sur l'eau dure ont permis de mettre en évidence des mécanismes d'émulsification spontanée différents selon la structure initiale du concentré. Cependant, dans tous les cas, le moteur de cette émulsification spontanée semble être la diminution brutale de la concentration de BMEA dans la phase aqueuse se produisant lors de la dispersion du concentré.

MOTS-CLES : fluides de coupe, émulsion H/E, émulsification spontanée, borate de monoéthanolamine

1. INTRODUCTION

Lors des opérations d'usinage telles que le tournage, le fraisage ou le perçage de pièces métalliques, il est nécessaire de refroidir et lubrifier simultanément la zone de contact entre la pièce et l'outil. La dissipation de la chaleur et la lubrification du point de contact sont généralement assurées par arrosage de la zone de coupe avec une émulsion huile/eau, appelée fluide de coupe aqueux. Un tel fluide présente l'avantage de combiner les propriétés refroidissante de l'eau et lubrifiante de l'huile. Il est obtenu en dispersant un concentré de fluide de coupe dans de l'eau de distribution urbaine, dans un rapport massique eau/concentré compris entre environ 95/5 et 98/2 suivant les opérations d'usinage envisagées [1,2].
Un concentré de fluide de coupe contient en général une huile minérale, un mélange de tensioactifs, dans certains cas de l'eau et différents additifs permettant, entre autres, d'obtenir un fluide faiblement corrosif et résistant à la dégradation bactérienne [1,2]. Pour faciliter sa mise en service, il doit être stable dans le temps, peu visqueux, d'aspect visuel monophasique et doit, sous faible agitation, former une émulsion huile/eau lorsqu'il est dispersé dans l'eau.

Dans un travail précédent [3], nous avons formulé des concentrés de fluides de coupe potentiels, à partir de mélanges d'eau, d'huile et de tensioactifs, qui présentaient de bonnes qualités de dispersion dans l'eau. La taille des gouttelettes des émulsions ainsi obtenues était nanométrique et ces "nanoémulsions" présentaient une très bonne stabilité dans le temps.
Dans ce travail, nous essayons d'identifier les mécanismes qui depuis ces concentrés permettent d'obtenir, par simple dispersion dans l'eau et sous faible agitation, des nanoémulsions. Pour cela, après avoir établi le diagramme de phases de ces systèmes et localisé les concentrés potentiels, nous déterminons la structure de trois d'entre eux et étudions l'influence de cette structure sur le résultat de leur dispersion dans de l'eau dure, à l'aide de mesures de diffusion dynamique de la lumière mais également par observation au microscope d'une goutte de concentré posée délicatement sur de l'eau dure.

2. CONSTITUANTS ET METHODES EXPERIMENTALES

Bien que les concentrés formulés dans ce travail soient moins complexes que les concentrés de fluides de coupe du commerce, ils n'en contiennent pas moins les principaux ingrédients à savoir une huile minérale, de l'eau, un régulateur de pH (solution tampon) et des tensioactifs.

2.1 Constituants

La phase huileuse est une huile paraffinique (100 Neutral Solvent) commercialisée par Total.
La phase aqueuse est un mélange d'eau dure et de borate de monoéthanolamine (BMEA). L'eau dure a été obtenue en mélangeant 0,76 g/L de chlorure de calcium hexahydraté et 0,132 g/L de sulfate de magnésium heptahydraté (fournis par Aldrich avec une pureté de 98%) à de l'eau déionisée de résistivité supérieure à 1 MΩ.cm à 25°C. Dans ces conditions, l'eau obtenue a une dureté de 40°f qui correspond à la dureté requise de l'eau dans les tests normalisés de caractérisation des fluides de coupe aqueux (NF T 60-185, 60-186 et 60-187).
Le BMEA a été obtenu en mélangeant dans les proportions massiques 1/1/1 de l'acide borique, de l'éthanolamine (fournis par Aldrich avec une pureté > 99%) et de l'eau déionisée. Le BMEA a une action anti-bactérienne en maintenant le pH des solutions à une valeur supérieure à 9. La fraction massique de BMEA dans la phase aqueuse est notée X_{BMEA} :

$$X_{BMEA} = \frac{BMEA}{BMEA + \text{eau dure}} \qquad (1)$$

Le mélange actif est constitué de deux tensioactifs, l'un cationique et l'autre non ionique (dans les conditions de pH basique de l'expérience). Le tensioactif cationique est un ammonium quaternaire 11 fois éthoxylé, nommé Noxamium S11M (fourni par CECA). Le tensioactif non ionique est une monoamine 2 fois éthoxylée, nommée Noramox S2 (fourni par CECA). Ils ont tous les deux une chaîne alkyle suif.

La fraction massique du Noxamium S11M dans le mélange de tensioactifs est notée X_{S11M} :

$$X_{S11M} = \frac{S11M}{S11M + S2} \quad (2)$$

Le rapport massique de la phase aqueuse sur la phase huileuse est noté WOR :

$$WOR = \frac{\text{phase aqueuse}}{\text{phase huileuse}} \quad (3)$$

Enfin, la fraction massique du tensioactif dans le système est noté X_S :

$$X_s = \frac{S11M + S2}{S11M + S2 + \text{phase huileuse} + \text{phase aqueuse}} \quad (4)$$

2.2 Détermination du diagramme de phases

Les échantillons ont été préparés en introduisant dans l'ordre suivant : la phase aqueuse (BMEA + eau dure), le tensioactif cationique, l'huile puis le tensioactif non ionique dans des tubes à essais. Le WOR de ces systèmes a été fixé à 3. Les échantillons, homogénéisés par simple agitation manuelle, ont été stockés 2 jours à 25,0 ± 0,5 °C avant la détermination visuelle de leur comportement de phases.

2.3 Conductivité électrique

Les mesures de conductivité ont été effectuées à 25,0 ± 0,1°C, à l'aide d'un conductimètre Consort K610. Pour les systèmes diphasiques, la sonde de mesure a été introduite avec précaution dans la microémulsion. Les systèmes d'aspect visuel monophasique ont été faiblement agités avant mesure de façon à obtenir une valeur moyenne de la conductivité.

2.4 Microscopie en lumière polarisée

Les structures des échantillons biréfringents ont été déterminées par observation entre polariseurs croisés à l'aide d'un microscope Olympus BX50 équipé d'une platine thermorégulée (THMS 600 de Linkam). Les échantillons ont été faiblement agités avant leur introduction dans un creuset en quartz, puis laissés au repos à 25,0 ± 0,1°C pendant environ 4 heures avant observation.

2.5 Dispersion des concentrés

Les émulsions ont été préparées dans des tubes à essais en ajoutant rapidement et d'un seul trait la quantité requise de concentré dans l'eau dure (40°f) à 25,0 ± 0,5°C. Les échantillons ont été homogénéisés en retournant simplement trois fois les tubes à essais.

2.6 Granulométrie

L'aspect translucide des émulsions obtenues après dispersion des concentrés nous a conduit à utiliser la diffusion dynamique de la lumière comme technique de détermination de la taille des gouttelettes de ces systèmes. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un corrélateur Malvern 7032 équipé d'un laser He-Ne de 15 mW (λ = 632,8 nm). Toutes ces mesures ont été réalisées à un angle θ = 90° et à une température de 25 ± 1 °C. De façon à limiter les problèmes d'analyse des données dus à la diffusion multiple des gouttelettes de systèmes trop concentrés [4], toutes les émulsions ont été re-diluées à l'eau dure de manière à fournir des systèmes ayant un contenu en phase interne égal à 0,01%, ce qui nous a permis d'effectuer les analyses avec les hypothèses d'une dilution infinie. Les distributions de taille des gouttelettes ont été calculées à partir de l'algorithme CONTIN [5-7].

3. RESULTATS

3.1 Diagramme de phases

Nous avons montré dans une étude précédente [3] que les comportements de phases de systèmes constitués d'une phase huileuse à base d'huile de paraffine, de la même phase aqueuse et du même mélange de tensioactifs que ceux utilisés dans cette étude dépendaient des valeurs de X_{S11M} et X_{BMEA}. Il a été vu en particulier que l'augmentation de X_{BMEA} permettait de modifier progressivement l'affinité du mélange de tensioactifs d'hydrophile à lipophile. Une étude préliminaire à ce travail a montré que pour X_{S11M} = 0,40, il est possible d'obtenir de nombreux systèmes dans lesquels toute l'huile est solubilisée, et ce, pour une large gamme de X_{BMEA} et pour des concentrations en tensioactif $X_S \leq 0,10$. Le diagramme de phases obtenu dans ce cas est présenté sur la figure 1.

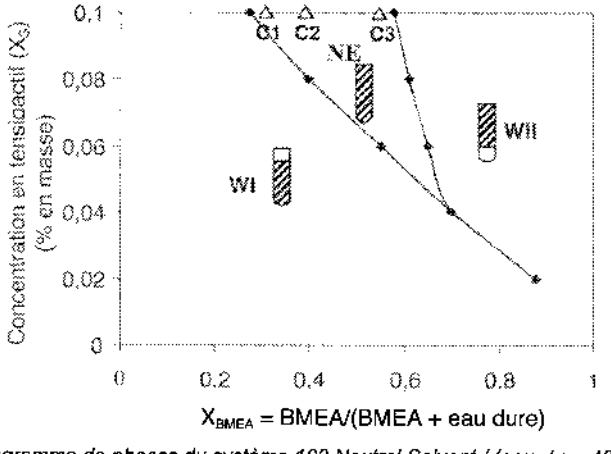


Figure 1 : Diagramme de phases du système 100 Neutral Solvent / (eau dure 40°f, BMEA) / (Noxamium S11M, Noramox S2) pour la fraction massique de S11M dans le mélange de tensioactifs X_{S11M} = 0,40, WOR = 3 et t = 25 ° C

La figure 1 peut être décomposée en trois zones de comportements de phases distincts. Pour les valeurs suffisamment faibles de X_{BMEA}, des systèmes WI sont formés. Dans ces conditions, le mélange de tensioactifs utilisé conduit donc à une courbure positive du film interfacial (courbure vers l'huile) [8]. Pour les valeurs suffisamment élevées de X_{BMEA} et X_S, des systèmes WII sont présents. La ligne de séparation entre les comportements de phases WI et WII pour les valeurs de $X_S < 0.02$ n'a pas été déterminée. La zone intermédiaire aux systèmes WI et WII a été notée NE. Elle regroupe les systèmes pour lesquels aucun excès d'eau ou d'huile n'a été relevé. Ces systèmes d'aspect visuel monophasique sont des concentrés de fluides de coupe potentiels. L'aire grisée à l'intérieur de la zone NE localise les échantillons biréfringents dans leur partie supérieure. C_1, C_2 et C_3 repèrent les concentrés qui sont dispersés dans de l'eau dure dans la suite de ce travail. Ces concentrés contiennent 10% en masse de tensioactif ce qui correspond typiquement aux concentrations des concentrés commerciaux.

3.2 Structure des concentrés

Les structures des concentrés C_1, C_2 et C_3 ont été déterminées à l'aide de la mesure de leur conductivité électrique et par observation au microscope entre polariseurs croisés dans le cas du concentré biréfringent C_3. Nous avons reporté sur la figure 2 la variation de la conductivité électrique κ des concentrés (homogénéisés manuellement avant la mesure) en fonction de X_{BMEA}.

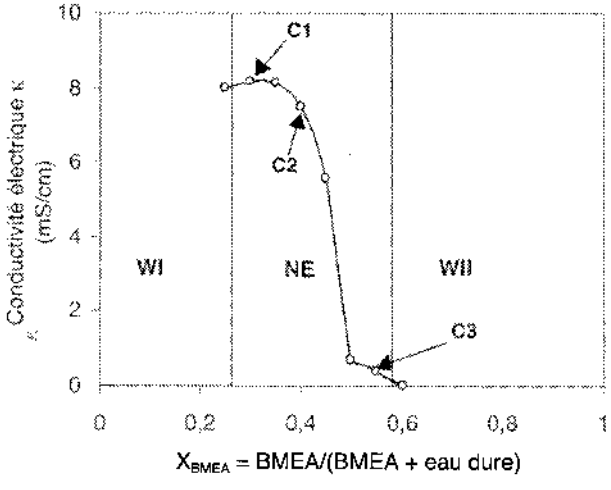


Figure 2 : Conductivité électrique des systèmes 100 Neutral Solvent / (eau dure 40°f, BMEA) / (Noxamium S11M, Noramox S2) pour X_{S11M} = 0,40, WOR = 3, X_S = 0,10 et t = 25 ° C

Trois zones principales peuvent être distinguées : un plateau pour les valeurs de X_{BMEA} comprises entre 0,275 and 0,35, une décroissance forte à cheval sur les zones isotrope et biréfringente pour les valeurs de X_{BMEA} comprises entre 0,35 and 0,50 et enfin un plateau pour les valeurs de X_{BMEA} comprises entre 0,50 et 0,55. La conductivité électrique des concentrés isotropes situés dans la première

zone est équivalente à celle mesurée dans la zone WI. Par conséquent le concentré C_1 est très probablement une microémulsion de type L_1, c'est-à-dire une microémulsion constituée de micelles directes gonflées. Dans la seconde zone, la décroissance de κ révèle une diminution des connexions entre les domaines aqueux et donc une modification progressive de la structure des concentrés isotropes. Le concentré isotrope C_2 est par conséquent très probablement une microémulsion bicontinue. A l'intérieur de la zone où sont localisés les concentrés biréfringents (X_{BMEA} > 0,475), κ décroît fortement avant d'atteindre un plateau (X_{BMEA} = 0,50) indiquant la réorganisation du système en une phase mésomorphe qui est probablement de type lamellaire [9,10]. Finalement pour les valeurs de X_{BMEA} supérieure à 0,575, κ vaut environ 1 µS/cm ce qui indique l'entrée dans la zone WII.
Les observations microscopiques entre polariseurs croisés des concentrés biréfringents dans leur partie supérieure a mis en évidence la présence de stries huileuses et de réseaux polygonaux désorganisés caractéristiques de structures lamellaires (L_α). Ces structures sont d'autant plus présentes que X_{BMEA} est élevé. Le concentré C_3 est par conséquent très probablement un mélange d'une microémulsion bicontinue et d'une phase lamellaire.

3.3 Dispersion dans l'eau dure

Les concentrés C_1, C_2 et C_3 ont été dispersés dans de l'eau dure (40°f) dans les rapports massiques concentré/eau dure suivants : 50/50, 40/60, 20/80, 10/90, 5/95 et 2,5/97,5. Les diamètres moyens en volume des gouttelettes des émulsions ainsi obtenues sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1: Influence du rapport massique concentré/eau dure sur le diamètre moyen en volume des gouttelettes des émulsions obtenues par dispersion des concentrés C_1, C_2 et C_3 dans de l'eau dure (40°f)

Rapport massique concentré/eau dure	$\bar{d}$ (nm)		
	Emulsions issues de la dispersion du concentré		
	C_1	C_2	C_3
50/50	41,7	43,6	46,5
40/60	41,3	43,8	47,0
20/80	41,6	43,4	48,7
10/90	41,3	44,2	49,7
5/95	41,3	43,3	48,4
2,5/97,5	41,6	44,1	48,0
	41,5 ± 0,2*	43,7 ± 0,3*	48 ± 1*

* moyenne des diamètres moyens et écart par rapport à cette moyenne

Les diamètres moyens des émulsions sont tous voisins de 45 nm, et ce quelle que soit la proportion de mélange et quel que soit le concentré dispersé. Les faibles écarts par rapport à la valeur moyenne montre que les diamètres moyens des distributions de taille des gouttelettes des émulsions sont peu sensibles à la quantité de concentré dispersé dans l'eau dure. Pour le concentré C_3, nous obtenons une moyenne de diamètres et un écart par rapport à cette valeur moyenne plus élevés que pour les deux autres concentrés traduisant une moins bonne dispersion du concentré dans l'eau dure.

3.4 Observations au microscope de gouttes de concentrés posées sur de l'eau dure

Des gouttes des concentrés C_1, C_2 et C_3 ont été posées avec précaution sur de l'eau dure (40°f) et les phénomènes se produisant dès la mise en contact de ces systèmes ont été observés au microscope. Dans le cas des concentrés C_1 et C_2, des courants très forts et chaotiques ont été observés dans la solution. Les gouttes se dispersent instantanément dans tout le volume en une multitude de très petites gouttelettes donnant un aspect bleuté au système. Bien que la dispersion de la goutte du concentré C_2 dans l'eau dure soit apparue plus lente que celle du concentré C_1, aucune agitation supplémentaire n'a été nécessaire pour obtenir la dispersion complète de ces gouttes de concentré.
Dans le cas du concentré C_3, on observe dans un premier temps de forts courants de la goutte vers l'eau de dilution (Fig.3a). La solution située à proximité immédiate de la goutte de concentré prend immédiatement une couleur bleutée indiquant la formation de très petites gouttelettes. Cependant, la majeure partie de la goutte de concentré reste intacte. Il se développe alors des formes myéliniques à la périphérie de la goutte qui, progressivement, s'érodent et explosent en de petites gouttelettes (Fig. 3b). Ces deux étapes distinctes résultent probablement de la coexistence de la structure bicontinue et de la phase lamellaire dans ce concentré. La structure bicontinue serait responsable de la première étape alors que la croissance des formes myéliniques serait due à la séparation progressive de la phase lamellaire. Cependant, un certain nombre de grosses gouttelettes sont présentes à la fin du processus et la dispersion complète de la goutte de concentré C_3 dans l'eau dure nécessite l'apport d'une agitation externe.

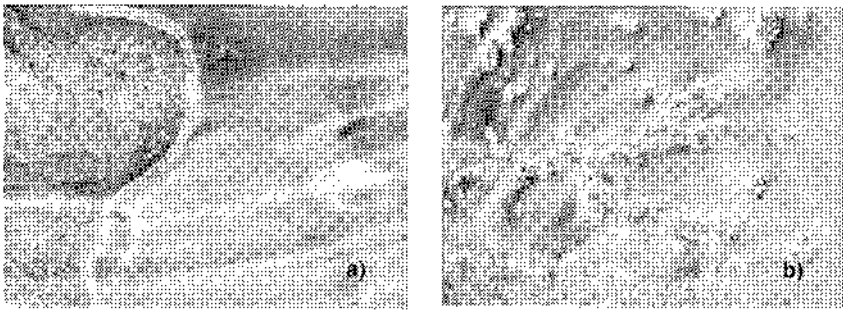


*Figure 3 : Observation au microscope (dimension des clichés : 680 µm * 510 µm) de l'évolution d'une goutte de concentré C_3 posée sur de l'eau dure (40°f). a) A l'instant initial : apparition de courants violents de la goutte vers l'eau avec création de gouttelettes de taille nanométrique ; b) développement de formes myéliniques suivi de l'érosion et de l'explosion de ces structures en petites gouttelettes.*

4. DISCUSSION

Les différents comportements observés au microscope lors de la dispersion des concentrés C_1, C_2 et C_3 dans de l'eau dure semblent résulter des changements

de structure que doivent subir ces concentrés lors de leur dispersion pour former des émulsions huile/eau. En effet, la dispersion des concentrés C_1, C_2 et C_3 fait passer le système respectivement d'une structure L_1, d'une structure bicontinue et d'une structure qui est un mélange de bicontinu et d'une phase lamellaire à des gouttelettes d'huile. La taille nanométrique des gouttelettes et le faible écart des diamètres moyens par rapport à la valeur moyenne obtenus lors de la dispersion du concentré C_1 (Tableau 1), quelle que soit la quantité de concentré dispersé, permet de supposer que ce concentré subit une simple dilution des micelles gonflées qui le constituent. Le concentré C_2 a une structure bicontinue avec des domaines aqueux fortement connectés comme en témoignent les mesures de conductivité (Fig.2). Dans ce cas, toute modification de la composition de la phase aqueuse et en particulier la très forte diminution de X_{BMEA}, due à la dispersion du concentré dans l'eau dure, est ressentie par une très large interface, ce qui conduit à l'établissement brutal d'une courbure positive du film interfacial et, par suite, à l'émulsification spontanée du concentré. La faible conductivité électrique du concentré C_3 indique que ces domaines aqueux sont peu connectés. Dans ce cas, toute modification de la composition de la phase aqueuse due à la dispersion du concentré dans l'eau dure est ressentie par une interface relativement réduite, ce qui conduit à une dispersion moins efficace du concentré.
On notera cependant que, bien que les observations au microscope mettent en évidence une influence de la structure du concentré sur sa dispersion dans l'eau dure, cette différence devient peu significative lorsque la dispersion se produit sous faible agitation (Tableau 1). Ceci suggère la mise en jeu d'une tension interfaciale extrêmement faible lors de la dispersion des concentrés dans l'eau dure. Cette tension interfaciale faible est très probablement favorisée par l'utilisation d'un mélange de deux tensioactifs d'affinités différentes [11].

5. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons formulé trois concentrés de fluides de coupe potentiels à base d'une huile paraffinique, d'eau dure (40°f), de borate de monoéthanolamine et d'un mélange de tensioactifs d'affinités opposées. Ces trois concentrés diffèrent par leur structure, et nous avons montré que celle-ci influence les phénomènes mis en jeu lors de la dispersion des concentrés dans de l'eau dure. Cependant lorsque les concentrés sont dispersés sous faible agitation mécanique, le résultat de la dispersion est quasiment le même quelle que soit la structure initiale du concentré et les gouttelettes des émulsions ainsi obtenues ont des tailles voisines de 45 nm. Ceci semble être dû à la fois à l'utilisation d'un mélange de tensioactifs d'affinités différentes qui favorise une tension interfaciale très faible et au changement drastique des conditions qui passent, du point de vue du mélange des tensioactifs, de quasi-équilibrées (dans le concentré) à très hydrophiles lors de la dispersion du concentré dans l'eau dure.

5. REFERENCES

1. d'Hollander V., dans : La lubrification Industrielle; Tech. Ed.: Paris, **2**, pp. 483-553, 1984
2. El Baradie M.A., J. Mater. Process. Tech., **56**(1-4), 786-797 (1996)
3. Bataller H., Dicharry C., Lachaise J., Graciaa A., J. Disp. Sci. Technol., **21**(5), 571-588 (2000)
4. Langevin D., Rouch J., dans : Handbook of Microemulsions Science and Technology, P. Kumar, K.L. Mittal, éd. Marcel Dekker, New York, pp. 387-410, 1999
5. Provencher S.W, Makromol. Chem., **180**, 201-209 (1979)
6. Provencher S.W., Comput. Phys. Comm., **27**, 213-227 (1982)
7. Provencher S.W., Comput. Phys. Comm., **27**, 229-242 (1982)
8. Kabalnov A., Lindman B., Olsson U., Piculell L., Thuresson K., Wennerström H., Colloid Polym. Sci., **274**(4) 297-308 (1996)
9. Förster T., Schambil F., Tesmann H., International J. Cosmetic Sci., **12**(5),217-227 (1990)
10. Förster T., Schambil F., von Rybinski W., J. Disp. Sci. Technol., **13**(2) 183-193 (1992)
11. Hou Z., Li Z., Wang H., J. Disp. Sci. Technol., **22**(2-3), 255-259 (2001)

Caractérisation des particules de noir de carbone dispersées en milieux aqueux et organique

Amane JADA[1,*] Hassan RIDAOUI[1,2] et Jean-Baptiste DONNET[2]

[1]Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, ICSI-CNRS, Université de Haute Alsace, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France.
A.Jada@univ-mulhouse.fr
[2]Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse. Laboratoire de Physique, 3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse cedex, France.

RESUME : La fraction fine d'un noir de carbone (NX30), initialement préparé par leprocédé au four, a été obtenue par tamisage puis analysée par microscopie électronique à transmission. Cette fraction a ensuite été dispersée en milieu aqueux et dans le chloroforme au moyen de deux types de disperseurs (rotor-stator et ultrasons). La taille et la charge superficielle des particules ont été mesurées respectivement par spectroscopie de corrélation de photons et par microélectrophorèse. La taille des pârticules dépend de la nature du solvant et du type de disperseur. Par ailleurs, la charge superficielle des particules mesurée en milieu aqueux varie avec le pH. Enfin, l'ensemble des résultats obtenus pour le noir expérimental NX30 a été comparé à ceux d'un noir industriel (N234), préparé aussi par un procédé au four.

MOTS-CLES : noir de carbone, dispersion colloïdale, taille de particules, surface spécifique

1. INTRODUCTION

Le noir de carbone est un solide divisé obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures (solides, liquides ou gazeux) [1,2]. Il est fabriqué selon différents procédés: four, tunnel, thermique, qui vont conférer à ce composé ses propriétés de volume et de surface. En effet, la température du four et la vitesse d'injection des produits de départ influeront sur les tailles des particules élémentaires et des agrégats, tandis que les réactions de postcombustion et le contact avec d'autres réactifs joueront sur les propriétés de surface du noir.
Le procédé au four est le plus courant [3], (Fig. 1).
Il implique la combustion partielle d'un hydrocarbure gazeux ou liquide (par

$$C_nH_m + O_2 \text{ ----> Noir de carbone} + CO + CO_2 + H_2 + H_2O$$

Figure1 : Préparation du noir de carbone par le processus au four

exemple des huiles aromatiques lourdes) dans une flamme turbulente à une température comprise entre 1200 et 1400 °C. La réaction est ensuite arrêtée par injection d'eau qui provoque un abaissement brutal de la température à 650°C. Dans ce procédé, le changement d'un seul paramètre, tel que la température des réactifs (1400-1800°C), le temps de séjour dans le réacteur, le rapport gaz/air ou la nature des hydrocarbures permet d'obtenir différentes qualités de noirs de carbone ayant des tailles de particules primaires allant de 15 à 85 nm. Avec ce procédé de fabrication, des solides très pulvérulents (dits "noir fluffy" dont la densité apparente est de l'ordre de 0,04 à 0,16) sont obtenus [3] ; ils sont, de ce fait, très difficiles à manipuler. Pour pallier cette difficulté, le noir de carbone est densifié par un traitement approprié, il est alors dit "pellitisé" et sa densité apparente est de 0,19 à 0,5 [3]. Le noir de carbone est utilisé principalement dans l'industrie du caoutchouc (renforcement d'élastomères). Les autres applications concernent les domaines électriques et électrochimiques (cellules, plastique conducteur), encres, huiles. Dans le renforcement d'élastomères, il a été montré que le mécanisme par lequel le noir de carbone affecte les propriétés mécaniques du matériau, se produit à l'échelle du nanomètre [1]. Il est maintenant bien établi que la connaissance de la taille des agrégats de noir de carbone est capitale en vue de leur utilisation dans diverses applications. D'autres paramètres, comme la surface spécifique et l'activité de surface des particules de noir de carbone, affectent aussi les propriétés des composites [4].
L'objectif de ce travail consiste d'une part à caractériser les noirs de carbone préparés par le procédé au four, mais d'origines différentes, et d'autre part à trouver une corrélation entre la structure du noir de carbone et ses propriétés en milieux aqueux et organique.

2. MATERIAUX

Deux échantillons de noir de carbone préparés par le procédé au four et référencés NX30 et N234 ont été étudiés. Leurs origines et leurs surfaces spécifiques mesurées par BET sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Origines et surfaces spécifiques des noirs NX30 et N234 préparés au four

Noir de carbone	Origine	Surface spécifique (méthode BET) (m^2/g)
NX30	Industriel (extrait des pneus et préparé préalablement par le procédé au four)	93
N234	Expérimental (préparé au laboratoire par le procédé au four)	119

3. BROYAGE ET TAMISAGE

Les deux échantillons du noir de carbone ayant initialement une texture granulaire (pellétisée) ont été d'abord broyés (Pulvirisette Fritsch) puis tamisés.

Les quantités des fractions tamisées pour chaque échantillon sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Tamisage des noirs NX30 et N234

Taille du tamis (mm)	Quantité tamisée % en poids NX30 [(a)]	Quantité tamisée % en poids N234 [(b)]
1	27.3	27.4
0.5	19.4	18.0
0.250	17.6	17.9
0.125	31.2	25.9

[a] 5,4% du noir a une taille supérieure à 1 mm ; [b] 10.68 % du noir a une taille supérieure à 1 mm

4. PREPARATION DES DISPERSIONS AQUEUSES DE NOIR DE CARBONE

Une quantité connue de la fraction fine du noir de carbone (taille < 0,125 μm) a été mélangée avec l'eau distillée ou le chloroforme. Le mélange résultant a été ensuite agité en utilisant soit un dispositif ultrasonique (Sonimasse 150 TS), soit un Ultraturrax (T25). Le dispositif ultrasonique comprend une sonotrode en alliage de titane de diamètre 5 mm, qui émet une fréquence de 20 KHz avec une puissance maximale de 160 W, et un potentiomètre (de 0 à 220 V) qui permet de faire varier cette puissance de (0 à 160 W). Le dispositif Ultraturrax comprend un roto-stator dont la vitesse de rotation est variable entre 8000 et 24000 tr/min.

5. MORPHOLOGIE ET TAILLE DES PARTICULES DE NOIR DE CARBONE

La morphologie et la taille des agrégats de noir de carbone à l'état sec, ont été déterminées par microscopie électronique à transmission (Fig. 2A, 2B). Les images montrent que le NX30 est plus compact que le N234.

Fig. 2A Agrégat de NX30

Fig. 2B Agrégat de N234

6. TAILLES DES PARTICULES EN MILIEU SOLVANT

Les tailles des particules de la fraction fine de l'échantillon N234, obtenues par tamisage puis dispersées dans l'eau par deux procédés différents, sont représentées sur la figure 3.

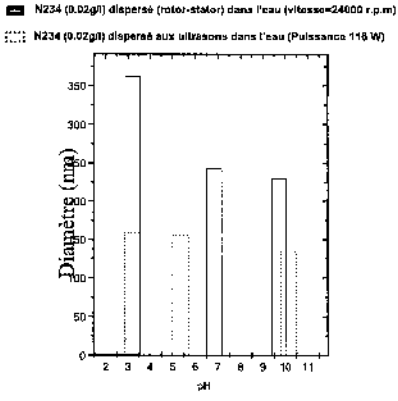


Figure 3. Tailles des particules de noir de carbone N234 dispersées dans l'eau

Ces tailles ont été mesurées par la technique de corrélation des photons (PCS). Les résultats obtenus indiquent d'une part l'effet du dispositif d'agitation utilisé, et d'autre part l'effet du pH sur la taille des particules. Ainsi, les dispersions préparées par le dispositif ultrasonique ont des tailles plus petites que celles obtenues par l'Ultraturrax. L'augmentation du pH conduit aussi à une diminution de la taille. Les résultats (Fig. 3) indiquent clairement l'efficacité du dispositif ultrasonique pour désintégrer les agrégats et les agglomérats du noir de carbone.

Par ailleurs, lorsque les particules de noir de carbone (NX30 et N234) sont dispersées dans le chloroforme (Fig. 4) en utilisant l'Ultraturrax à la vitesse 24000 tr/min, les tailles observées ne varient pas avec la concentration du noir, et sont comparables à celles observées dans l'eau aux pH 7 et 10.

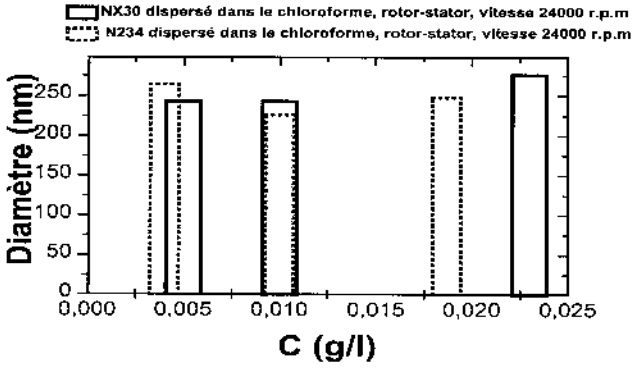


Fig. 4. Tailles des particules de noir de carbone dans le chloroforme

Dans le chloroforme des dispersions stables ont été obtenues, due à l'affinité du noir de carbone pour ce solvant. La comparaison des résultats obtenus dans le chloroforme et dans l'eau montre que la qualité de la dispersion des noirs s'améliore dans l'eau lorsque pour des pH supérieurs à 7.
Le tamisage des deux noirs (Tableau 2) montre que la teneur de la fraction fine du NX30 est plus importante (31,2%) comparée à celle de N234 (25,9%). Cependant les mesures de la taille moyenne de cette fraction dans l'eau indiquent que le N234 est constitué d'agrégats moins compactés que ceux du NX30. En effet à pH acide la taille moyenne des agrégats du NX30 (environ 550 nm) est plus grande que celle du N234 (environ 350 nm), et aux pH basiques les tailles moyennes des agrégats des deux noirs sont comparables (Fig. 5).

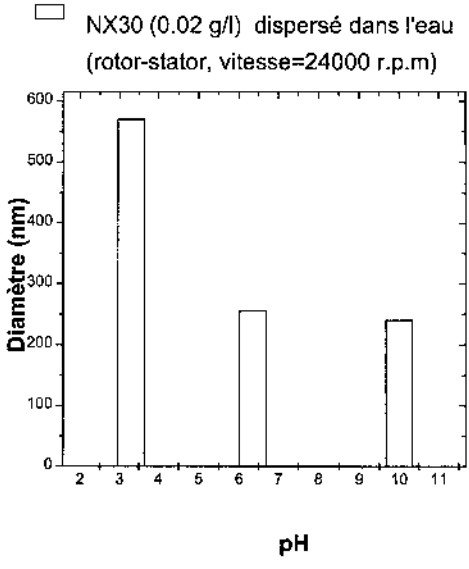


Fig. 5. Tailles des particules du noir NX30 dispersé dans l'eau

Dans ce même milieu, les variations des charges de surface des particules avec le pH ont été mesurées par microélectrophorèse [5,6]. Les résultats obtenus montrent une bonne corrélation avec les variations de la taille des particules. En effet, nous avons observé que les particules de carbone sont positivement et négativement chargées aux valeurs du pH, respectivement, au-dessous et au-dessus du point isoélectrique (PIE = 4.06), avec une augmentation de l'amplitude aux pH basiques. D'autres auteurs [4] ont également observé les mêmes modifications de charge de surface avec le pH de la solution aqueuse. Il faut noter que les charges de surface, qui sont à l'origine des phénomènes électrocinétiques des particules de carbone dans l'eau, résultent de la présence sur leurs surfaces des groupes fonctionnels acides et basiques. Les groupes fonctionnels acides ressemblent à ceux trouvés sur la surface des asphaltènes et des résines [6], et peuvent être carboxyliques, phénoliques et/ou indoliques.

L'ionisation de ces groupes en milieu aqueux et aux pH basiques conduit à l'obtention de particules de noir de carbone de petites tailles et à des dispersions stables. Cependant les groupes basiques ne sont pas encore bien définis, et il a été montré que le caractère basique de la surface du noir de carbone, quoique faible comparé au caractère acide, résulte de la chimisorption d'oxygène [4].
L'ensemble des résultats montre une corrélation entre la taille des particules et leurs charges de surface dans l'eau. En effet, l'amplitude du potentiel zêta est faible en milieu acide (pH = 2-4) et augmente avec le pH au-delà du point isoélectrique (PIE=4,06) pour atteindre son maximum en milieu basique (pH = 9-10). Dans le même domaine de pH, la taille des particules diminue lorsque le pH augmente, puis ne varie plus au-delà de pH = PIE.
La dimension fractale des agrégats obtenue à partir des analyses des images MET, varie entre 2,01 et 1,77 [5], et montre que NX30 est constitué d'agrégats plus compactés que ceux du N234.

7. CONCLUSION

Outre l'effet du mode de synthèse, la taille des agrégats des noirs de carbone en milieu solvant dépend de la nature du solvant et du mode de préparation de la dispersion. Dans le chloroforme on n'observe pas de différences importantes entre les deux noirs de carbone, ce qui n'est pas le cas des dispersions aqueuses. Dans ces dernières les particules du noir de carbone sont chargées négativement à des valeurs de pH au-dessus du point isoélectrique (pH > 4,06). La charge de surface observée résulte de l'ionisation des groupes acides présents à la surface du noir. Par ailleurs, la taille et la dimension fractale des agrégats diminuent pour des valeurs de pH > 4,06. Les résultats obtenus dans ce travail montrent que la taille et la morphologie du noir de carbone industriel (recyclé) diffèrent du noir initial (expérimental). Ainsi le noir de carbone NX30 qui a été utilisé dans l'industrie des pneus est plus compacté que le noir expérimental N234.
Une corrélation est établie entre la charge de surface, la taille et la dimension fractale des agrégats des noirs de carbone. Une augmentation de l'amplitude de la charge de surface conduit à des diminutions de la taille et de la dimension fractale des agrégats.

8. REFERENCES

1. Donnet J. B., Composite Science and Technology, **63**, 1085-1088 (2003)

2. Medalia A. I., Rubber Chemical Technol, **47**, 411- 433 (1974)

3. Donnet J.B., Bansal R.C., et Wang M.J., "Carbon black", 2e éd., M.Dekker, New-York, 1993.

4. Boehm H. P., Carbon, 40, 145-149 (2002)

5. Jada A., Ridaoui H. et Donnet J. B., article en préparation

6. Jada A., Ait Chaou A., Journal of Petroleum Science and Engineering , **39**, 287-296 (2003)

Des boosters d'Ariane 5 au gonflage des sacs "Airbag" : évolution d'un matériau énergétique et de son process

Georges CHOUNET

SME Propulsion (Groupe SNPE), Avenue Gay – Lussac, 33167, Saint -Médard -en-Jalles Cedex, France
g.chounet@snpe.com

RESUME : Les propergols solides (ou composites), constitués d'un mélange hétérogène de particules oxydantes et réductrices maintenues ensemble dans une matrice à propriété élastomère (liant), ont longtemps eu pour usage presque unique la propulsion des engins à application militaire.
Le procédé de mise en œuvre de cette famille de matériaux énergétiques est resté basé sur le mélange des ingrédients en malaxeur dans les proportions exactes de la formulation, la coulée du matériau pâteux dans les structures des moteurs – fusées et sa solidification par réticulation du liant.
La technologie des propergols composites est devenue plus présente dans le domaine civil par deux applications : l'assistance au décollage du lanceur européen Ariane 5, assurée par deux Boosters latéraux de 238 t de propergol chacun. Avec un débit moyen de gaz de 2 t/s chacun, ces deux moteurs assurent 92% de l'énergie du lanceur pendant les 2 premières minutes du vol.
A l'autre extrémité de l'échelle, le gonflage des airbags est assuré par la combustion d'un petit bloc de quelques dizaines de grammes de propergol, situé au cœur du dispositif. Le sac ainsi gonflé, généralement en 30 à 40 ms, absorbe une part de l'énergie cinétique du passager lors des décélérations brutales accidentelles.
Dans chacun des deux cas, la formulation du matériau énergétique comme le procédé d'obtention ont été adaptés aux exigences de performances énergétiques, de nature et de cadence de production, de coût et de sûreté de fonctionnement. Chacune de ces applications a conduit à la mise en place d'installations de production industrielle.
L'objet de cet article est de décrire, à travers ces deux exemples, une évolution technologique significative (formulation et process) dans le domaine spécifique des matériaux énergétiques et d'en analyser certaines retombées générales.

MOTS-CLES : propergol, fusée Ariane5, airbag, moteur à propulsion solide, malaxage, élastomère

Abréviations :

- DTS : Distribution de Temps de Séjour
- Isp : Impulsion spécifique
- MPS : Moteur à Propulsion Solide
- NOx : Oxydes d'Azote
- OB : "Oxygen Balance"
- PA : Perchlorate d'Ammonium
- PBHT : Poly Butadiène Hydroxy Téléchélique
- UPG : Usine de Propergol de Guyane

1. INTRODUCTION

Les propergols solides du type composite, par référence au fait qu'ils sont constitués d'un mélange hétérogène de petites particules oxydantes et réductrices maintenues ensemble dans une matrice à propriété d'élastomère désignée sous le nom de liant, ont longtemps eu pour usage presque unique la propulsion des engins à application militaire.

Le procédé de mise en œuvre de cette famille de matériaux énergétiques, bien qu'ayant évolué techniquement depuis leur essor dans le domaine de la propulsion aux Etats-Unis dans les années 60, est resté basé sur le mélange des ingrédients dans les proportions exactes de la formulation en malaxeur, la coulée du matériau pâteux dans les structures des moteurs-fusées et sa solidification par réticulation du liant.

La technologie des propergols composites est devenue plus présente dans le domaine civil par deux applications en apparence sans rapport direct.

- Il s'agit d'abord de l'assistance au décollage du lanceur européen Ariane 5 qui est assurée par deux boosters latéraux de 238 t de propergol chacun. Ces 2 moteurs assurent, avec un débit moyen de gaz de 2 t/s chacun, 92% de l'énergie du lanceur pendant les 2 premières minutes du vol.
- A l'autre extrémité de l'échelle, le gonflage des sacs de sécurité ou airbags qui se déploient lors de chocs violents sur un véhicule, est assuré par la combustion d'un petit bloc de quelques dizaines de grammes de propergol, situé au cœur du dispositif. Le sac ainsi gonflé, généralement en 30 à 40 ms, absorbe une part de l'énergie cinétique du passager lors des décélérations brutales accidentelles.

Dans chacun des deux cas, la formulation du matériau énergétique, comme son procédé d'obtention, ont été adaptés aux exigences de l'application : performances fonctionnelles, forme, cadence de production, coût, sûreté de fonctionnement. Chacune de ces applications a conduit, en son temps, à la mise en place d'installations de production industrielle
L'objet de cet article est de présenter, à travers ces deux exemples, les formulations, les techniques de mise en œuvre et les possibilités offertes par ces matériaux énergétiques particuliers que sont les propergols solides composites.

2. FORMULATION ET FABRICATION DU PROPERGOL DES MPS D'ARIANE 5

Les matériaux énergétiques ont une lointaine origine commune souvent située en Chine et décrite dans les textes dès le Moyen Age : la "poudre noire", basée sur le mélange intime, dans des proportions à peu près figées depuis longtemps, de salpêtre (nitrate de potassium), de soufre et de charbon de bois. Déjà, on retrouve un élément oxydant majoritaire, le nitrate, un élément réducteur carboné, le charbon de bois, et un tiers additif.

En 1884, Paul Vieille produit par extrusion, à partir d'un collodion de nitrocellulose dans un mélange d'éther et d'acétone, des bâtons de « poudre » cellulosique qui présentent la propriété de "brûler" en couches parallèles. Cette propriété va permettre l'emploi de ces produits pour la propulsion.

Au début des années 40 furent formulés les premiers propergols composites, à base d'asphalte et de perchlorate de potassium ($KClO_4$), oxydant puissant et stable. Réalisé dans des mélangeurs de type pétrin, le mélange était directement coulé à chaud et "moulé-collé" dans la structure métallique des engins. Au début des années 50, l'usage de polymères réticulables, à base de polyuréthane ou de polybutadiène, s'est généralisé. D'une mise en œuvre plus aisée et se prêtant mieux au moulage, ils acceptaient des taux de charge plus élevés et présentaient de meilleures propriétés

fonctionnelles (tenue mécanique, combustion). Dans les mêmes années, le perchlorate d'ammonium (NH_4ClO_4) s'est imposé comme oxydant. Très stable, il offre un meilleur rendement gazeux, une densité élevée (d = 1,95) et une enthalpie de formation plus favorable.

2.1 La propulsion solide : quelques notions générales

L'utilisation de ces matériaux dans la propulsion est basée sur une de leur propriété remarquable : les propergols solides ainsi formulés, brûlent (réaction de type oxydo - réduction) "en couches parallèles". Une fois la combustion initiée en surface, le front de la réaction progresse parallèlement à lui-même dans toutes les directions selon une cinétique sensible à la pression et à la température. Cela a deux conséquences immédiates :

1. On peut mesurer une vitesse linéaire de combustion du propergol. Cette valeur caractéristique peut se mesurer sur un barreau cylindrique inhibé sur sa surface extérieure.
2. Cette propriété rend ces matériaux adaptés à la propulsion : à partir d'une surface initiale définie par moulage, on sait déterminer l'évolution de la surface en combustion et calculer le débit massique de gaz, Q, généré à tout instant, grâce à la relation :

$$Q = \rho \cdot S \cdot Vc$$

ρ = densité du propergol
S = surface en combustion
Vc = vitesse de combustion du propergol.

La poussée du moteur est, en première approximation, reliée au débit gazeux par l'équation :

$$F = Q \cdot Ve$$

Ve = vitesse d'éjection des gaz.

Le travail du concepteur de moteur à propergol solide consistera donc, entre autres, à spécifier un propergol avec sa vitesse de combustion et à définir une forme de chargement (une évolution de surface de combustion) qui permette d'obtenir une loi de débit et donc une loi de poussée répondant au cahier des charges du lanceur.

Sur le plan énergétique, la performance d'un propergol s'apprécie à travers l'**Impulsion Spécifique (Isp)**, durée exprimée en seconde pendant laquelle une unité de masse de propergol produit une poussée unitaire. Elle se mesure sur moteur standard de contrôle. Elle est reliée, au premier ordre, à la composition du propergol par la formule :

$$Isp = K.[T / Mw]^{1/2}$$

K = constante ; T = température de chambre des gaz de combustion ; Mw = masse molaire moyenne des gaz éjectés

On voit, ainsi, que la performance énergétique liée à la quantité de gaz fournie par unité de masse de propergol (recherche d'une densité élevée) dépend :

1. de la température des gaz de combustion. Un critère de sélection des constituants d'un propergol composite est donc l'enthalpie de formation des

constituants qui devra être la plus élevée possible (Tableau 1).

2. des espèces issues de la réaction d'oxydo-réduction (combustion) qui doivent être de faible masse molaire.

Tableau 1 : Quelques propriétés d'oxydants pour propergols

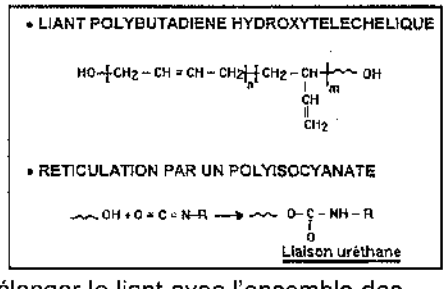
Oxydant	Oxygène libéré (% en masse)	Rendement gazeux hors oxygène (mol/kg)	Température de fusion (°C)	Enthalpie de formation (kJ/mol)
NH_4ClO_4	34	17	Décomp. ≈ 500	-295,2
$KClO_4$	46,2	0,0	610	-433,0
$NaNO_3$	47	6	307	-470,0
KNO_3	39,6	5	334	-496,5
$Sr(NO_3)_2$	37,8	5	570	-977,3

Aujourd'hui, une majorité des lanceurs à propergol solide est basée sur l'emploi des ingrédients suivants :

- Charges oxydantes : le perchlorate d'ammonium (PA) de différentes classes granulométriques, qui représente, selon les applications, de 60 à plus de 80 % de la masse totale. Plusieurs répartitions granulométriques sont utilisées :
  → pour arriver à ces niveaux de taux de charge,
  → pour assurer la vitesse de combustion souhaitée. En effet, la granulométrie du PA joue fortement sur la vitesse de combustion du propergol.

- Charges réductrices : l'aluminium pulvérulent fin (en valeur moyenne, $Ø_m$ de 10 µm à 30 µm) améliore les performances énergétiques (température de combustion, densité, taux optimal : entre 18 et 20%) mais n'est pas systématiquement employé.

- Un liant organique dont le constituant principal est un polybutadiène fonctionnalisé par des fonctions alcools, le PBHT (Polybutadiène Hydroxy-Télèchélique, M = 2800, fonctionnalité moyenne en hydroxyle : 2,5) et réticulé par un di-isocyanate.



La fabrication du propergol nécessite donc de mélanger le liant avec l'ensemble des charges. Une fois obtenue une pâte macroscopiquement homogène, le propergol est versé, sous un vide partiel, entre la structure du moteur, sorte de réservoir le plus souvent métallique, protégée par une protection thermique, et un noyau central. Le propergol ainsi moulé-collé à la structure est lentement réticulé (Fig. 1). En fin d'étape dite de "cuisson", le noyau est extrait.
Lors de l'allumage, le propergol va s'initier sur l'ensemble de sa surface libre. Le front de flamme va alors progresser de l'intérieur vers l'extérieur à une vitesse caractéristique du propergol spécifiquement formulé pour l'application.

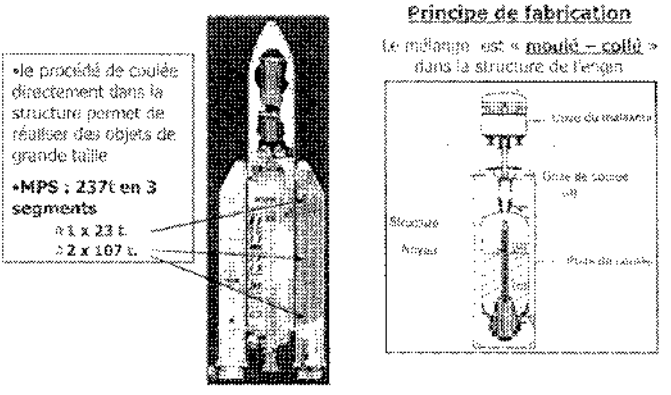


Figure 1 : Introduction du propergol
(Remarque : le schéma ci-dessus du moteur dans le puits de coulée ne correspond pas à celui d'un segment de MPS)

Dans le cas des moteurs à propergol solide (MPS) d'Ariane 5, l' "épaisseur à brûler" est de l'ordre du mètre et la vitesse de combustion du propergol d'environ 7,5 mm/s sous la pression de fonctionnement qui est proche, en moyenne, de 4,5 MPa.

2.2 La formulation du propergol des MPS

La fiabilité du lanceur étant un des objectifs premiers, la première spécification imposée lorsque a débuté le développement des MPS, il y a environ une quinzaine d'années, a été de formuler un matériau connu et éprouvé, au niveau de ses constituants. D'où le choix d'une composition basée sur l'emploi de PA, d'aluminium et d'un liant à base de PBHT.

Une part du travail du formulateur a consisté à déterminer les rapports

- entre charges et liant
- entre charges oxydantes et réductrices
- entre classes granulométriques du PA et de l'aluminium.

Pour les MPS d'Ariane 5, la formulation devait répondre à quelques exigences majeures qu'on peut schématiquement résumer de la façon suivante :

1. Assurer la performance énergétique propre à un "gros" lanceur en terme d'impulsion spécifique par un taux de charge élevé et l'emploi d'aluminium.
2. Avoir des performances fonctionnelles (vitesse de combustion, propriétés mécaniques, etc.) adaptées à la mission, ce qui fixe certains choix sur le taux de charge et les assemblages granulométriques du PA.
3. Respecter un objectif de coût minimum pour le propergol en utilisant majoritairement la qualité de PA obtenue directement, "brute" de cristallisation.
4. Avoir un coût de mise en œuvre réduit en privilégiant l'aspect faisabilité en ayant, par exemple, une viscosité modérée (η < 500 Pa.s), en fin de phase de malaxage, pour favoriser le remplissage des structures.
5. Enfin, et ce n'est pas le moindre aspect, avoir un propergol "sûr" à mettre en œuvre, en tenant compte de son caractère pyrotechnique. Le propergol est un

matériau pyrotechnique dés l'instant où sont mélangées les parties oxydantes (perchlorate) et réductrices (liant + Aluminium). Une des demandes était que le propergol des MPS d'Ariane 5 ne soit pas sensible à l'électricité statique (contrairement à la majorité des propergols composites mis en œuvre dans le domaine militaire).

Dans ce travail, **le formulateur dispose d'outils numériques d'aide à la formulation**.
Citons en deux :

- **Sur l'aspect énergétique, un code thermodynamique – le code Ophélie développé par notre société (SME)** – permet de déterminer, en fonction des conditions d'emploi fixées, des éléments tels que : espèces formées, impulsion spécifique théorique, température de combustion, rendement gazeux, etc. Cet outil est un outil de "dialogue" entre concepteurs et formulateurs ;
- **Sur l'aspect physique, un code de calcul d'empilement de charges** permet, à partir de données sur la distribution granulométrique de chaque classe de charges, de calculer la compacité de l'empilement granulométrique. Cet outil est très utile car en ce domaine, l'intuition est souvent prise en défaut.

L'essentiel du travail reste cependant un travail d'optimisation conduit en petit malaxeur, homothétique des malaxeurs utilisés en production industrielle afin de limiter, sans les éviter, bien entendu, les effets de "scaling up".
Cette étape s'avère longue tant sont nombreux les aspects fonctionnels, non indépendants, à optimiser, associant propriétés énergétiques, effets de "balistique interne" (vitesse de combustion, sensibilité de la vitesse à la pression, etc), propriétés mécaniques (qui incluent des performances de collage entre propergol et protections thermiques), etc. **La technique des "plans d'expériences"** est un facteur certain de réduction du nombre d'essais.

Le tableau 2 présente les grandes lignes de la composition.

Tableau 2 : Composition type d'un propergol

	Fonction	Produit	Taux massique (%)	Taux volum. (approximatif)
Liant	polymère	PBHT + antioxydants	10 %	26,8
	réticulant	di-isocyanate	r < 1	
	plastifiant	Azélate de dioctyle		
	agent d'adhésion liant charge	Composé à motifs aziridine	Tx. en 10^{-2}	
	catalyseurs de réticulation	2 catalyseurs associés	Tx. en 10^{-3}	
			Σ = 14 %	
Charges	oxydant	2 classes granulométriques de PA	67,8	64,2 %
	réducteur	aluminium pulvérulent	18	9,0 %
Additif	accélérateur de la combustion	oxyde ferrique	0,2	

Avec des charges "monodispersées" le taux de charge volumique maximal se situe aux environs de 60 à 65%. Le taux de charge recherché, de plus de 70%, ne peut être atteint que par l'assemblage de plusieurs répartitions granulométriques (l'objectif est de se rapprocher d'un emplement de type "appolonien". (terme employé pour un triangle curviligne entouré de trois sphères de même taille).

La société SME produit industriellement le PA. La dernière étape du procédé de production est une étape de cristallisation menée en réacteur agité. La cristallisation a été réglée pour produire une coupe granulométrique centrée sur 200 µm et présentant un assez large spectre. D'autres coupes granulométriques sont obtenues par broyage. Ainsi, dans la composition des MPS, seulement deux classes granulométriques ont été retenues.

Le tableau 3 donne quelques performances calculées de la composition (P = 45 bar).

Tableau 3 : Performances d'un propergol

Température de combustion (K)	Densité (g/cm^3)	Impulsion spécifique adaptée (s)	Rendement gazeux (mol/kg)	Principales espèces formées
3380	1,758	260 (détente 45/1)	35,5	H_2, CO, H_2O, HCl (bilan en oxygène : - 35%)

2.3 Le procéde de fabrication du propergol a l'usine de propergol de Guyane (UPG).

Les MPS du lanceur Ariane 5 sont composés, chacun, de trois segments :

- **2 segments de 107 t** environ produits dans l'usine de propergol de Guyane (UPG)
- et un segment supérieur de 23,4 t produit en Italie par la société AVIO (ex FIAT AVIO).

C'est la production des deux segments principaux que nous décrivons.

La mise en œuvre du propergol et son moulage dans le corps de la structure, comportent deux étapes majeures et critiques sur le plan de la qualité :

1. Une étape de mélange décrite, dans le métier, par le terme de **malaxage** par référence à l'état physique de type "pâte" du matériau en fin d'opération de mélange.
2. Une étape de **coulée** de cette pâte dans la structure équipée d'un noyau central.

- ***Les étapes du malaxage***

1. Mélange des principaux éléments du liant (préparation du liant) : PBHT, plastifiant et additifs. Ce mélange se finit à 70°C, dans un mélangeur de 3000 L équipé d'un agitateur-disperseur et chauffé par une double enveloppe.

2. Introduction de l'aluminium pulvérulent à l'aide d'une trémie spécifique et mélange. Jusqu'à cette étape, le produit obtenu n'est pas pyrotechnique mais des précautions particulières, principalement vis-à-vis des poussières, sont prises dans la manipulation de l'aluminium. Cette étape permet "d'inerter" l'aluminium afin d'éviter tout contact "à sec" d'aluminium pulvérulent (fort réducteur) et de PA (oxydant puissant). En aucun cas un même atelier ne voit la manipulation d'aluminium pulvérulent et de PA.
3. Ce mélange est transféré dans la cuve du malaxeur. Cette cuve est amenée dans l'atelier de malaxage. C'est là où le mélange avec le PA se fera, assurant le passage d'un produit inerte à un matériau pyrotechnique. Le malaxage se fait sous vide partiel de l'ordre de 10 mbar afin d'obtenir une pâte homogène et relativement bien dégazée. Cette phase est longue : 5 à 6 heures. Compte tenu des quantités importantes de charges (en volume) à introduire dans le polymère plastifié, l'introduction des charges se fait de manière fractionnée, par gravité, à l'aide de trémies placées au-dessus du mélangeur.

- ***Le malaxeur***

Les taux de charges élevés recherchés et le caractère pyrotechnique des matières mises en œuvre ont amené au développement dans les années 60 de mélangeurs spécifiques à la profession. Deux raisons techniques, au moins, justifient leur conception :

1. Compte tenu de la viscosité élevée du matériau, les effets d'entraînement convectif sont faibles. Ainsi, des mobiles d'agitation classiques du Génie Chimique n'entraîneraient que le matériau directement en contact avec le mobile.
2. Compte tenu de l'aspect pyrotechnique du matériau, il est plus sûr de ne pas avoir de contact entre les paliers des pales et le matériau, de façon à réduire les sollicitations.

Les malaxeurs utilisés sont donc équipés de 2 ou 3 pales à axe vertical, suivant les constructeurs. La géométrie des pales et le mouvement de l'ensemble de la tête sont tels qu'il n'y a pas, à l'issue d'un cycle complet de rotation de la tête qui supporte les pales, de zone de la cuve non "balayée" par les pales. Dans ces conditions, les vitesses de rotations peuvent être faibles.

SME dispose d'un outil de simulation des écoulements dans ce type de malaxeur, développé en collaboration avec un laboratoire de l'Ecole Polytechnique de Montréal. L'expérimentation avec traceurs n'est pas aisée sur ce type de mélangeur compte tenu de leur taille, de leur conception (double enveloppe) et de leur environnement. La simulation numérique offre dans ce cas-là, une alternative à l'expérience. Elle a permis, par exemple, de vérifier que les cisaillements y étaient modérés aux vitesses de 10 à 20 tr/mn (les pales extérieures tournent 2 fois plus vite que la pale centrale) : quelques dizaines de s^{-1}, ce qui va dans le sens d'une meilleure sécurité pyrotechnique. Les jeux entre pales et cuve sont réduits à moins de 10 mm.

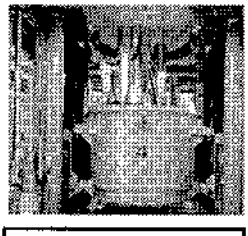
Ces malaxeurs sont munis d'une double enveloppe avec circulation d'un liquide caloporteur. Le malaxage est réalisé à 50°C, pour l'essentiel du cycle. Il serait long d'expliquer ici les raisons de ce choix ; on dira seulement que l'on a avant tout

cherché à réduire la consistance de la pâte, la viscosité du PBHT étant fortement dépendante de la température.

- ***Les malaxeurs 1800 Gallons de l'UPG*** (Fig. 2)

L'emploi de ces malaxeurs s'est généralisé dans la profession, depuis le milieu des années 70. La plupart des producteurs de propergols en Europe et aux Etats-Unis sont équipés de malaxeurs d'une taille maximale de 420 gallons US, capables de malaxer environ 3 t de propergol par opération.
Pour les besoins des MPS, cette capacité a été portée à 1800 gallons US soit, en masse, une capacité de 12 t de propergol par "batch". UPG est équipée de 2 malaxeurs de 1800 gallons et seulement 10 batches ou "malaxées" suffisent pour mouler un segment de 105 t environ, ce qui réduit considérablement les temps de fabrication.

On touche certainement aux limites de l'exercice d'extrapolation vers le haut des dimensions de ce type de malaxeur. En dehors de difficultés grandissantes liées à la taille des installations, aux manutentions, à la prise en compte des risques pyrotechniques, etc., se pose en effet le problème du bilan énergétique. A cette échelle, l'augmentation de température résultant de la dissipation du travail mécanique sous forme de chaleur devient difficilement contrôlable par le seul transfert de chaleur aux parois de la cuve, d'autant que la conductivité thermique du matériau est faible. Pour cette raison, une circulation de fluide dans les pales a été envisagée.



Malaxeur 1800 gallons
Usine de propergol de Guyane

Design des pâles du malaxeur
1800 gallons

Cuve 1800 gallons positionnée
sur le puits de coulée - UPG

Figure 2 : Malaxeurs et accessoires utilisés à l'UPG

- ***L'opération de coulée***

Les cuves de malaxeur sont équipées d'une vanne de vidange en fond de cuve. En fin de malaxage, après introduction du réticulant et des catalyseurs de polymérisation, la cuve est transférée au bâtiment de "coulée". La structure à remplir avec son noyau central est placée dans un puits sous vide partiel de l'ordre de 50 mbar. Le transfert du propergol se fait par gravité de la cuve dans la structure. La cuve est reliée au chargement par trois tuyaux équipés en leur extrémité de grille de dégazage.
La cinétique de polymérisation est réglée de manière à ce que le point de gel de la première malaxée ne soit pas atteint avant la fin complète des opérations de coulée des 10 cuves. Ainsi, l'opération complète de remplissage d'un segment n'excède pas

une trentaine d'heures. La phase de vidange d'une cuve proprement dite est d'environ une heure.
SME a développé, en partenariat avec l'Ecole de Chimie et Physique de Bordeaux (ENSCPB) un code de simulation d'écoulement "à surfaces libres" le code "Montréal" permettant de représenter l'empilement du propergol issu des 10 « malaxées » versées dans la structure.
Une fois l'opération de remplissage terminée, la pression atmosphérique est rétablie dans le puits. Le segment y séjourne 10 jours à 50°C. Ce temps correspond à la réticulation presque complète du PBHT, attestée à travers la stabilisation des propriétés mécaniques. Les outillages de coulée ayant été retirés, suivent la phase de refroidissement (48 h) et l'opération d'extraction du noyau central dont la surface en contact avec le propergol a été préalablement "téflonnée".
Le segment est alors achevé et prêt à partir en contrôle de masse par radioscopie RX.

- ***Quelques conclusions***

Dans cet exemple des MPS d'Ariane 5, à côté de la satisfaction du besoin énergétique, la forte exigence de fiabilité et la contrainte sur le coût de fabrication ont été prises en compte, ce qui a conduit à certains choix nouveaux en matière de caractéristiques des constituants majoritaires et dans leur agencement, même si la composition reste basée sur des concepts éprouvés.
En ce qui concerne la fabrication des segments des moteurs, le procédé retenu a été, là aussi, un procédé "batch" traditionnel utilisant des outils bien connus, en particulier au niveau du mélange. L'innovation est venue de la contrainte économique qui, additionnée à d'autres facteurs, a incité à un pas audacieux en terme d'échelle. L'extrapolation a été poussée près de la limite, en matière de taille de malaxeur, choix qui fut dimensionnant pour l'ensemble du process de fabrication.

3. LE DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE CONTINU POUR LA PRODUCTION EN GRANDE SERIE DE PETITS BLOCS DE PROPERGOL

Le développement de la technologie et du marché des Airbags a offert aux "propergolistes" une opportunité de diversification à un moment de réduction de leurs activités dans le domaine des applications militaires. Les pyrotechniciens qui se sont lancés dans cette activité l'ont abordée avec leur culture propre. La société SME s'est ainsi appuyée sur sa connaissance des propergols composites pour proposer une composition adaptée à son partenaire industriel en ce domaine. Cependant, la nature de l'application et le passage de l'échelle des MPS à la fourniture d'unités de quelques dizaines de grammes pour les systèmes "airbags" a imposé une révision profonde des formulations et du mode de production.

3.1 La formulation

Il serait trop long ici de détailler l'ensemble des spécifications d'une formulation pour airbag. Citons en quatre principales :

1. Une vitesse de combustion élevée qui assure le gonflage d'un sac airbag dans un temps n'excédant pas 40 ms pour les plus gros (airbags "conducteur" et airbag

"passager").

2. Une faible toxicité des gaz, qui s'exprime, entre autres, par une limite sur les taux de CO et de NO_x, émis lors de la combustion.
3. Un fonctionnement assuré entre - 35°C et 85°C et une tenue de 15 ans en vieillissement et en cyclage dit "Arizona" (simulation des conditions extrêmes qui règnent dans ce désert). Cette spécification est traduite, par les constructeurs, en une tenue de 400 h à 107°C.
4. Une température de combustion modérée et un taux réduit de particules dans les gaz émis.

La constitution de la formulation développée reste basée sur l'emploi de charges oxydantes dans une matrice réductrice de type organique. Ainsi :

- Le Perchlorate d'ammonium a été conservé comme oxydant majoritaire pour ses vertus décrites plus haut : bonne combustion, possibilité de réglage de la vitesse de combustion, grande stabilité thermique, disponibilité et coût. Il est associé au nitrate de sodium qui neutralise le chlore selon le schéma réactionnel suivant :

$$\mathbf{NH_4ClO_4 \rightarrow 1/2\ N_2 + 2\ H_2O + O_2 + 1/2\ Cl_2}$$

$$\mathbf{[NaNO_3 \rightarrow 1/2\ N_2 + 3/2\ O_2 + (Na)]}$$

$$\mathbf{NaNO_3 + 1/2\ Cl_2 \rightarrow 1/2\ N_2 + 3/2\ O_2 + \underline{NaCl}}$$

L'efficacité de cette neutralisation est attestée par les résultats d'analyses de gaz.

- Pour le liant notre choix s'est porté sur un élastomère siliconé (ou RTV, pour "Room Temperature Vulcanization") pour sa bonne tenue en température (Fig. 3) Le silicone est connu en pyrotechnie pour donner des combustions vives. Il se prête aussi à une mise en forme par extrusion.

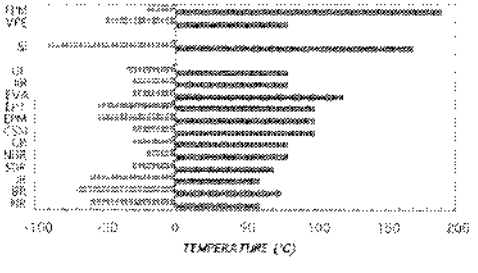


Figure 3 : Tenue en température de divers élastomères : SI : élastomère siliconé (RTV)

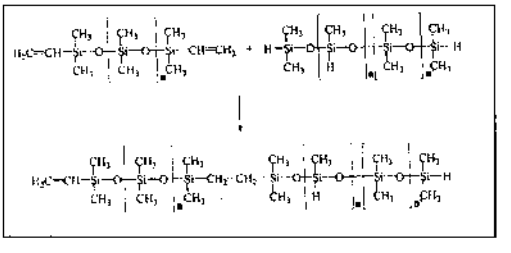


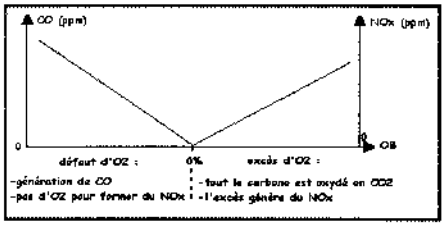
Figure 4 : Réaction de formation de siloxane avec espaceur

(Autres élastomères : FPM : fluorocarboné, VPE : vinylpyridine, UE : polyétheruréthanne, IIR : isobutylène-isoprène, EVA : éthylène vinyl acétate, EPT : terpolymère éthylène-propylène, EPM: copolymère éthylène-propylène, CSM : polyéthylène sulfochloré, CR : polychloroprène, NBR : acrylonitrile-butadiène, SBR : styrène-butadiène, IR : polyisoprène, BR : polybutadiène, NR : caoutchouc naturel)

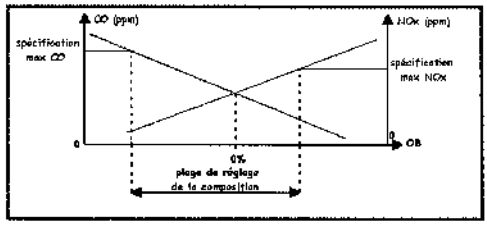
L'aluminium a été éliminé pour des raisons évidentes (température, particules, etc.).
Le dosage entre les ingrédients de la formulation doit permettre de respecter la spécification concernant la teneur en CO et NO_x des gaz de combustion. Cela

nécessite d'assurer un équilibre entre espèces oxydantes et réductrices : les espèces oxydantes doivent être en quantité suffisante pour oxyder tout le carbone en CO_2 mais un excès d'oxydant amène la formation d'oxydes d'azote. Cette exigence n'existe pas, sous cette forme tout du moins, en propulsion.

La définition d'une formulation et l'ajustement des taux nécessitent l'usage intensif du code de thermodynamique Ophélie, présenté plus haut. La règle d'une "Balance en Oxygène" (OB) équilibrée impose, en fonction des oxydants retenus, un taux de charge global. De ce point de vue, un Silicone RTV de type PDMS avec la répétition du motif [$(Me)_2Si$- O -] présentait un avantage (Fig. 4).



a



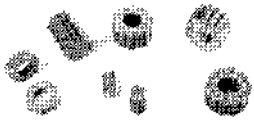
b

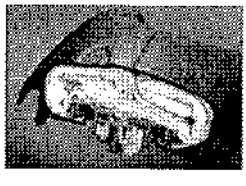
Figure 5 : Génération de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote lors de la combustion. a) cas idéal (stoechiométrie) ; b) cas réel

3.2 Le procédé continu

Qui dit "temps de combustion très court", dit aussi "épaisseur de propergol à brûler" très faible. Dans le cas des MPS d'Ariane 5, on a vu que la couche de propergol était de l'ordre du mètre. Ici, avec un fonctionnement à haute pression, de l'ordre de 20 MPa, et des vitesses de combustion de l'ordre de 50 mm/s, **pour obtenir un temps de combustion de l'ordre 40 ms, l'épaisseur de propergol ne doit pas excéder 0.04 x 50 = 2 mm.**

Les objets réalisés sont de petits blocs qui brûlent à partir des deux faces. L'épaisseur du voile de propergol est alors de l'ordre de 4 mm.





Exemple de caractéristiques :
Masse : 40 g
Dimensions : Ø 35 mm ; h 15 mm
Temps de combustion : 40 ms
Volume de gaz fourni : 7,8 L/g (à PA)

Figure 6 : blocs de propergol

Le matériau étant de type composite, sa mise en œuvre passe par les deux mêmes grandes étapes que celles décrites pour le propergol des MPS d'Ariane 5, à savoir une étape de mélange et une étape de mise en forme – moulage Dans le cas des MPS, ces deux étapes sont séparées et le process est discontinu. Il n'était plus adapté ici, pour au moins deux raisons :

1. La forme et la variété des objets à réaliser impossible à obtenir par un procédé s'apparentant à une coulée en moule.
2. Les cadences envisagées de plusieurs milliers de blocs à produire par jour.

Le choix s'est donc porté vers un procédé de mélange en continu, couplé à une mise en forme par extrusion. Un important travail a donc été réalisé afin de passer d'une pâte "coulable" à une pâte thermodurcissable de consistance suffisante pour être extrudée. En sortie de la filière d'extrusion, la composante élastique du matériau est assez élevée pour éviter tout fluage de l'extrudat, appelé ici "jet", qui conserve ainsi la forme de la filière.

- ***La technologie de la bivis***

Pour réaliser ces opérations de mélange et d'extrusion, la technologie du mélangeur-extrudeur continu bivis a été retenue. La bivis est constituée de deux vis jumelles co - rotatives qui tournent dans un fourreau ajusté. Elle comporte des zones de "transport de la matière", des zones de "mélange" et une zone dite de "pompage" en bout de vis, qui assure la mise en pression et force le produit à travers une filière.

Les bivis utilisées ont un diamètre 85 mm et une longueur de 2400 mm. Leur vitesse de rotation est variable. Pour cette application elle est limitée à 20-30 tr/min afin de minimiser les sollicitations mécaniques sur le matériau pyrotechnique. Les différents éléments de transport et de mélange (Fig. 7) sont assemblés sur un arbre crénelé. Ainsi, le profil de la vis est modulaire et adaptable à chaque type de produit à réaliser. Enfin les pas "jumeaux" sont dits "autonettoyants" et ils ne laissent aucune zone morte.

Arbres de vis, tronçons du fourreau et filière sont individuellement régulés en température. Dans notre application, ces éléments sont refroidis afin d'éviter tout échauffement de la matière, surtout au niveau des zones de mélange. Enfin, les éléments du fourreau sont instrumentés à l'aide de capteurs de pression et de température et ils comportent des orifices permettant des alimentations de matière ou une mise sous vide de la pâte.

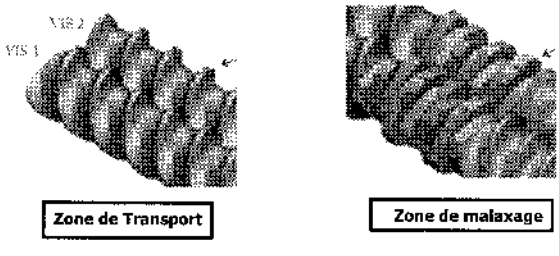


Figure 7 : Eléments de transport et de mélangede type "bivis"

- ***Alimentation et dosage des constituants***

Dans le procédé continu, les constituants ne peuvent plus être pesés séparément à l'aide d'une balance étalonnée. Le dosage en continu va remplacer la pesée

individuelle et le bon ratio entre les divers constituants de la composition sera assuré par un rapport correct entre les débits des matières qui entrent dans la bivis.
Un élément essentiel dans la réussite d'un tel procédé est donc de disposer d'organes de dosage en continu précis et stables au court du temps car, de la qualité du dosage des constituants en amont, va dépendre la qualité du produit final. Dans le développement du procédé continu, un effort tout particulier a donc été porté sur le choix des systèmes d'alimentation et de dosage.

La formulation comportant près d'une dizaine de constituants avec des teneurs variant de 1 à 1000, leur dosage individuel est industriellement impossible : nombre de doseurs à prévoir trop élevé, débits extrêmement faibles de certains composants, etc.
Il est donc nécessaire de réaliser des pré-mélanges de certains composants. Ces "macro-composants" doivent être stables chimiquement, sûrs pyrotechniquement et aptes à être dosés en continu. Dans ce process (Fig. 8) nous avons défini trois de ces pré-mélanges :

1. le mélange des charges pulvérulentes oxydantes, dosable à l'aide d'une trémie doseuse. Plusieurs principes existent en ce domaine (trémie à "perte de poids", etc.).
2. le mélange des éléments du liant, dosable par une pompe volumétrique asservie.
3. le mélange du réticulant, des catalyseurs et additifs, lui aussi dosé par pompe.

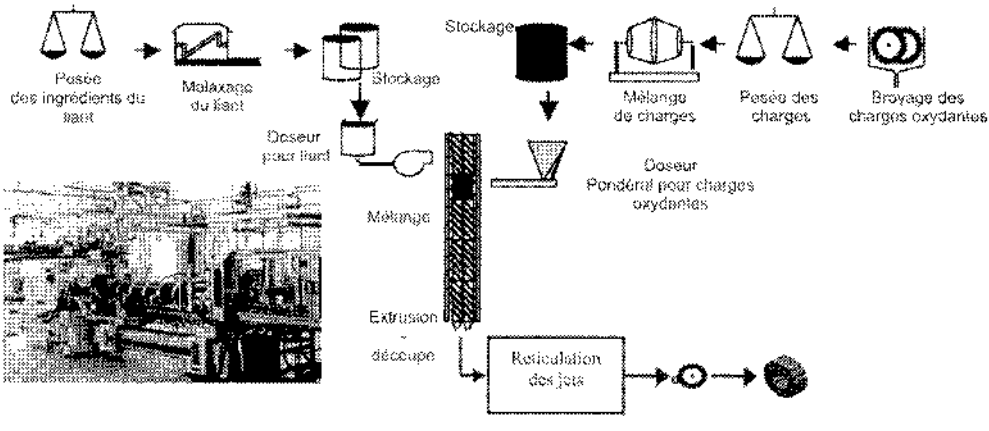


Figure 8 : Schéma du procédé de fabrication de petits blocs de prpergol

- ***Principe de fonctionnement***

Les macro-composants sont introduits en début de vis. Le produit est ensuite transporté par les vis jusqu'aux zones de mélange. La quantité de travail de mélange est déterminée par le nombre d'éléments de malaxeurs, l'angle entre malaxeurs et le pas (pas à droite ou à gauche).

La vitesse de rotation des vis est telle que, pour un débit donné, le taux de remplissage reste faible ; seules les zones de mélange sont remplies. Ainsi, les

zones pleines de malaxage et de mise en pression constituent des frontières entre lesquelles il est possible de dégazer la pâte sur la zone de transport intermédiaire contenant très peu de matière.
Les zones de mélange qui assurent un certain "back–flow", ont un effet de lissage de perturbations instantanées éventuelles des doseurs. Cet effet de lissage est relié au temps de séjour du produit dans la bivis, temps qui est modulable. Des mesures de DTS (Distribution des Temps de Séjour) ont été réalisées pour optimiser le nombre et l'organisation des zones de mélange.

SME dispose de plusieurs outils de simulation numérique d'aide à la compréhension et à la mise au point d'un tel process :

1. **Le code LUDOVIC développé par le CEMEF (Centre de Mise en Forme des Matériaux – Ecole des Mines – Sophia Antipolis)** permet de prévoir certaine conditions de fonctionnement en fonction de paramètres process.
2. **Le code Flow–3D développé par un laboratoire de l'Ecole Polytechnique de Montréal** permet de calculer les écoulements (visualisation numérique par particules) et la perte de charge dans les filières.

- ***Eléments de sécurité***

La sécurité est une préoccupation première dans la production et l'emploi de tels matériaux. Les propergols composites sont des matériaux par nature assez peu sensibles aux sollicitations, qu'elles soient de type chocs ou frottements. Ils ont une température d'ignition supérieure à 200°C. Ils présentent par contre une certaine sensibilité au frottement entre pièces métalliques (frottement métal-métal). Ils brûlent bien à l'air libre et ne présentent pas de risque autre que le risque d'incendie. Par contre, une prise en feu en milieu confiné provoquera une explosion pneumatique dont la violence sera liée à la résistance de l'enveloppe.
La fabrication de ces matériaux est toujours conduite à distance. Les unités de mélange, qu'elles soient du type malaxeur ou bivis, sont placées dans des bâtiments aux murs bétonnés et dimensionnés, en fonction de la capacité de l'équipement, pour résister à un événement majorant. De ce point de vue, l'emploi de mélangeur continu, qui limite les quantités mises en œuvre dans l'unité de malaxage, permet de réduire les "zones de danger" et d'alléger le dimensionnement des bâtiments (épaisseur des murs, dimensions des locaux). La conception et l'exploitation d'installations pyrotechniques est régie par le Décret 79-846 du 28/09/79, complété par l'Arrêté du 26/09/1980 qui fixe les règles d'isolement des installations pyrotechniques.
Au niveau des équipements de mélange, ils sont conçus pour permettre un dé-confinement instantané de la matière en cas de prise en feu [principe de parois localement minces]
En ce qui concerne les conditions d'emploi du mélangeur continu bivis, la vitesse de rotation des vis est limitée pour réduire les risques liés aux frictions entre vis ou entre vis et fourreau et le débit matière reste faible (de l'ordre de 100 kg/h) en comparaison de ce qui se pratique dans les industries qui utilisent ces outils (Agro - alimentaire, plasturgie, etc.), pour éviter de forts échauffements.
Des systèmes de sécurité sont aussi présents sur l'ensemble de l'installation depuis les introductions des constituants (blocage des écrous, tamisages, détections de

particules ...) jusqu'à l'outil lui-même (parois fragiles de dé-confinement, limiteurs de pression de bridage du convergent, ouverture automatique du fourreau, etc.).

3.3 Quelques données industrielles

Commencés en 1994, les travaux de développement du propergol composite pour l'application Airbag ont été menés simultanément avec la mise au point du process sur une installation pilote, pour aboutir en 1996 au démarrage d'une première installation industrielle.
En 2003, SME dispose pour cette activité de 3 bivis industrielles produisant en 3x8h. Plus de 1000 t de propergol ont été fabriquées avec cette technologie, en un peu plus de 6 ans, ce qui correspond à environ 150 millions de blocs de géométries variées.

4. CONCLUSION

Ainsi, on a vu comment, pour assurer la propulsion au décollage du lanceur Ariane 5 par des Moteurs à Propergol Solide, le choix s'était porté sur une composition de propergol composite éprouvée dans sa conception et mise en œuvre par le procédé traditionnel basé sur l'emploi de malaxeurs de grande taille et en limite certainement de la technologie. La nouveauté est venue principalement de l'extrapolation réalisée.

A l'autre bout de l'échelle, c'est aussi un propergol composite, mais spécifiquement formulé, qui a permis de répondre aux différentes demandes de notre client pour ses besoins de générateurs de gaz pour Airbags. Dans ce cas, pour satisfaire les exigences de ce marché très concurrentiel, le développement d'une nouvelle formulation a dû s'accompagner du développement d'un nouveau procédé continu.

L'expérience industrielle acquise dans le domaine de la sécurité automobile nous à amenés à considérer le procédé de malaxage-extrusion par bivis comme un procédé applicable au domaine pyrotechnique. Ce procédé, qui permet de réduire significativement la superficie des installations en minimisant les quantités mises en oeuvre à un instant donné, doit être envisagé comme une alternative possible au procédé traditionnel pour produire les propergols plus énergétiques basés sur l'emploi de nouvelles molécules énergétiques autres que celles décrites ici et en cours de mise au point dans le Centre de Recherche de SME, pour de nouvelles applications à venir.

5. REFERENCES

- Charrette D., Chounet G. et Giraud E., Le procédé continu : une voie industrielle pour de nouveaux propergols, Actes du 8° Congrès International de Pyrotechnie - Euro Pyro 2003, Juin 2003
- Conkling J.A., Chemistry of Pyrotechnics – Basic Principles and Theory, Marcel Dekker, New York, 1985
- Davenas A. et coll.,Technologie des Propergols Solides, Masson, Paris, 1989

- Giraud E., Chounet G., Tauzia J.M., Apports de la rhéologie et de la simulation numérique à la mise au point des procédés de fabrication, Revue Scientifique et Technique de la Défense, **3** (37) 113-117 (1997)

- Tauzia J. M., L'évolution de la technologie de production des matériaux énergétiques, Revue Scientifique et Technique de la Défense, **3** (37), 133-138 (1997)

- Vidal M., Les propergols solides à usage civil, Techniques Avancées, n°42 (1998)

Ultrasons et formulation : préparation de systèmes dispersés

Jean Paul CANSELIER

Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET-INPToulouse
5, rue Paulin Talabot, BP 1301, 31106 Toulouse Cedex 01 (JeanPaul.Canselier@ensiacet.fr)

RESUME : Les ultrasons de puissance (basses fréquences), dont les effets mécaniques tirent leur origine de la cavitation, fournissent une énergie bien adaptée à la préparation de systèmes dispersés, fréquemment rencontrés en formulation : émulsions (L/L), suspensions (S/L) et aérosols (L/G ou S/G).
Les paramètres caractérisant les ultrasons : fréquence, temps de sonication, intensité acoustique et puissance, et surtout densité énergétique (énergie dissipée par unité de volume, qui apparaît comme le paramètre-clé de l'opération) agissent fortement sur la qualité (finesse, stabilité) de l'émulsion. L'influence de la composition du système a été également étudiée. Les applications aux systèmes E/H et H/E mettent en évidence les meilleures performances (finesse, monodispersité, stabilité) des ultrasons comparées à celles des agitateurs du type rotor-stator. Toutefois, la sonication se prête mieux à l'extrapolation d'un procédé continu et nécessite parfois une pré-émulsification mécanique. La préparation de formulations simplifiées d'une lotion solaire et de vaccins pour animaux confirme les principes dégagés sur des systèmes modèles.
Par rupture d'agglomérats et réduction de taille des particules, les ultrasons fournissent des dispersions S/L uniformes : les applications industrielles comprennent la préparation de pigments, d'insecticides, d'oxydes magnétiques et de résines.
Dans un atomiseur ultrasonore, le mouvement de la pointe vibrante, et non la vitesse d'éjection du liquide, provoque la dispersion. Un montage approprié permet de traiter même des liquides très visqueux ou des suspensions. De plus, la vitesse modérée des gouttelettes projetées sur une surface à recouvrir évite les chocs élastiques. Avec des matériaux solides (verre ou métal) les avantages d'un procédé ultrasonore comprennent la sphéricité des particules et la distribution étroite de leur taille.
Enfin, à l'aide d'ultrasons, un film de silicium amphiphile à deux dimensions peut être fractionné en microcristaux. Ces derniers s'alignent à l'interface E-H, un changement de couleur signalant la présence de pétrole ou de substances toxiques dans l'eau.
Tous les exemples décrits ci-dessus prouvent l'intérêt de l'énergie acoustique dans la formulation de nombreux systèmes dispersés.

MOTS-CLES : ultrasons, émulsions suspensions aérosols, particules amphiphiles

1. INTRODUCTION

1.1 Les ultrasons de puissance

1.1.1 Spectre sonore

Le spectre sonore s'étend d'environ 16 Hz à 16 kHz (Fig. 1). Dans le domaine ultrasonore la puissance varie en raison inverse de la fréquence et seuls les ultrasons de puissance (entre16kHz et 100 kHz, et, à un moindre degré, jusqu'à 1, voire 2 Mhz) interagissent avec la matière, principalement en raison du phénomène de cavitation. Les ultrasons de haute fréquence, non destructeurs, sont utilisés comme outils de caractérisation ou de diagnostic [1,2].

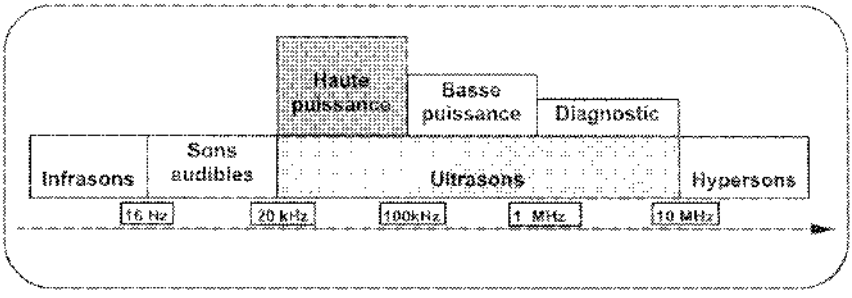


Figure 1 : Gamme des fréquences acoustiques [3] (avec permission)

1.1.2 Emission et propagation des ultrasons de puissance

Dans un milieu liquide, une onde plane sinusoïdale de fréquence f se propage à une vitesse c, produisant alternativement des zones de compression et de dépression, qui engendrent des variations de masse volumique, ρ, du milieu [4]. L'amplitude, a, dont la valeur maximale, A, est de l'ordre de 1 μm, la pression acoustique maximale, P_A (pression excédentaire par rapport à la pression ambiante), et l'intensité de l'onde, **I**, (puissance par unité de surface) s'expriment comme suit, en fonction des grandeurs définies ci-dessus et de l'impédance acoustique, Z (Z = ρc), caractéristique du milieu traversé :

$$a = A \sin(2\pi ft) = A_0 \sin(2\pi ct/\lambda) \quad (1)$$

$$P_A = 2\pi AZf \quad (2)$$

$$I = P_A^2/2Z \quad (3)$$

L'impédance acoustique de l'eau ($Z = 1{,}5.10^6$ $kg.m^{-2}.s^{-1}$) est dix fois plus faible que celle du verre mais environ 4000 fois plus élevée que celle de l'air. En traversant un milieu quelconque, les ondes ultrasonores sont partiellement absorbées selon la loi :

$$A = A_0 \exp(-\alpha x) \quad (4)$$

où A_0 représente l'amplitude maximale émise par la source et x la distance à la source.
Le coefficient d'absorption, α, dépend de la fréquence, mais α/f^2 est constant pour un matériau donné : il dépend notamment de sa viscosité et de sa conductivité thermique. La totalité de l'énergie acoustique finit par être dégradée en chaleur sous l'effet de la dissipation visqueuse.

La présence d'une interface, en particulier entre deux milieux d'impédances très différentes, provoque une importante réflexion des ondes acoustiques. On observe alors un système d'ondes stationnaires caractérisé par une distance égale à λ/2 entre deux noeuds (ou ventres) successifs. L'énergie électrique émise par le générateur d'ultrasons est transferée au milieu avec un rendement nettement inférieur à l'unité : c'est pourquoi, comme toute l'énergie acoustique réellement disponible est finalement convertie en chaleur, la technique de mesure la plus fiable est la calorimétrie. En effet, cette énergie (ou puissance), tirant son origine du

phénomène de cavitation acoustique, dépend principalement de la température, de la pression hydrostatique, de l'amplitude vibrationnelle et de la viscosité du milieu [5].

1.1.3 Cavitation acoustique

La cavitation n'est pas un phénomène spécifique de la propagation des ultrasons mais elle est généralement plus intense que la cavitation hydrodynamique, résultat de la variation de vitesse d'un fluide due à une forte perturbation géométrique de l'écoulement (système d'agitation à rotor-stator, homogénéiseur haute-pression). Si la puissance est suffisante, les forces engendrées dans les régions de dépression (raréfaction) surpassent les forces d'attraction intermoléculaires et des bulles de cavitation (d = 5 à 100 μm), renfermant du gaz dissous ou de la vapeur du liquide soniqué, se forment. Assez stables à faible intensité acoustique (I), elles oscillent et croissent en moyenne au cours d'oscillations répétées ("diffusion rectifiée") et enfin implosent (Fig. 2). Pour des valeurs de I plus élevées, ces bulles sont au contraire transitoires (cavitation instable), mais leur taille peut doubler en une durée de vie inférieure à celle d'un cycle. Le seuil de cavitation augmente avec la fréquence des ultrasons. L'efficacité du phénomène est maximale lorsque la fréquence ultrasonore coïncide avec la fréquence propre d'oscillation de la bulle (résonance), fonction de son rayon (100 μm à 20 kHz, quelques μm à 500 kHz). Les bulles de cavitation se produisent par nucléation au sein du liquide, sur des poussières ou sur les parois du récipient. Elles constituent des "points chauds" dans le milieu, où la température peut atteindre 4000 à 5000 K et la pression dépasser 100 MPa [2,6]. C'est un phénomène local, restreint à une zone proche de la sonde ultrasonore.

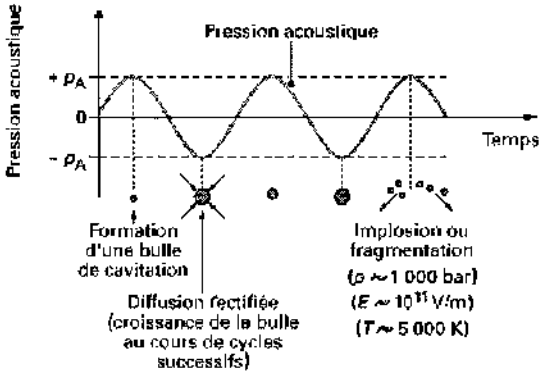


Figure 2 : Mécanisme de la cavitation ultrasonore [7] (avec permission)

Dans l'ensemble, le seuil de cavitation et l'intensité de l'onde de choc varient de manière concomitante : ils augmentent notamment avec la fréquence ultrasonore, la pression hydrostatique, la viscosité et la tension superficielle du liquide ainsi que sa pureté et sa teneur en gaz dissous. L'influence de la température résulte des variations des propriétés du liquide ci-dessus énumérées [8]. L'intensité de la cavitation (implosion des bulles plus violente) augmente avec la pression externe, la valeur de I [4], la viscosité du milieu [5] et aussi avec la présence de gaz de faible conductivité et de coefficient polytropique ($\gamma = C_p/C_v$) élevé. En augmentant la tension de vapeur du milieu, une élévation de température enrichit la bulle en vapeur et en retarde son implosion.

La cavitation acoustique, associée à la dissipation d'énergie, est la force motrice des phénomènes sonochimiques [8,9).
Au cours de ces dernières années les principales applications des ultrasons de puissance (f = 20 à 50 kHz) en Chimie et en Génie Chimique ont été passées en revue [2,9,10,11].

1.1.4 Technologie

Les ultrasons sont produits par voie mécanique ou électrique [7,9]. Les dispositifs mécaniques (sirène, sifflet) sont plus anciens mais le sifflet (Fig. 3a) est encore utilisé couramment dans la fabrication d'émulsions alimentaires et cosmétiques. Un liquide est forcé sous pression à travers un orifice et le jet résultant vient frapper une fine lame d'acier dont la fréquence de résonance est atteinte par variation de la pression, de la vitesse du jet et de la distance séparant la plaque de l'orifice, favorisant ainsi le mélange ou la dispersion du milieu à traiter.

Couvrant toute la gamme des fréquences ultrasonores, les appareils fonctionnant sur le principe de l'effet piézoélectrique inverse (Fig. 3b) sont les plus répandus : un champ électrique oscillant de haute fréquence est converti en vibrations mécaniques de même fréquence par l'intermédiaire d'un matériau piézoélectrique (quartz, céramiques telles que zirconate-titanate de plomb ou titanates ou niobiates de baryum). L'apparition de nouveaux émetteurs (ou transducteurs) appelés "piézocéramiques 1-3" constitue un progrès technologique : en effet, ceux-ci, formés de piliers piézoélectriques enchâssés dans un matériau souple, se présentent comme des feuillets flexibles pouvant prendre la forme d'un réacteur. Ils assurent une meilleure transmission acoustique dans les systèmes aqueux [9].
Les émetteurs à magnétostriction mettent à profit la propriété des matériaux ferromagnétiques de rétrécir sous l'effet d'un champ magnétique et de recouvrer leur taille lors de la suppression de ce champ ; des alliages Co/Fe, Al/Fe et, plus récemment Tb/Dy/Fe (Terfinol-D) remplacent de plus en plus les alliages de nickel, moins performant électriquement. Ces émetteurs ne fonctionnent qu'en-deçà d'environ 70 kHz.

En discontinu, des émetteurs sont fixés sur la paroi extérieure du récipient ou des sonotrodes cylindriques (Fig. 3c), renfermant, par exemple, un émetteur piézoélectrique (Fig. 3b) dans leur partie supérieure, sont immergées dans le liquide. La puissance acoustique locale d'une sonotrode peut atteindre cent fois celle émise dans un bain à ultrasons. Toutefois, l'énergie n'est disponible qu'à proximité de l'extrémité vibrante.
En continu, le fluide circule généralement dans un réacteur de faibles dimensions, muni d'une sonde ; la fixation d'un ou de plusieurs émetteurs à l'intérieur du réacteur tubulaire ou la vibration du tube lui-même constituent d'autres possibilités.

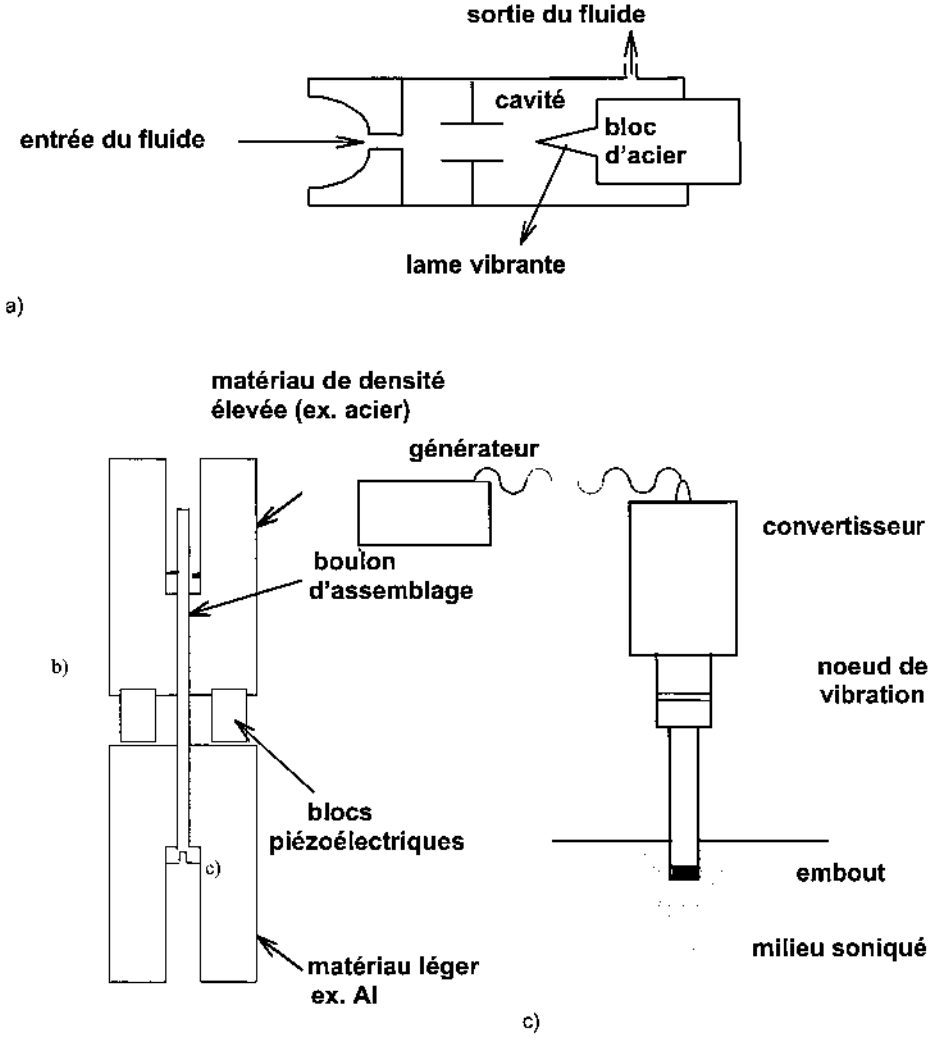


Figure 3 : Exemples d'émetteurs d'ultrasons :a) sifflet ;
b) émetteur à effet piézoélectrique inverse (type sandwich)
c) sonotrode [3] (avec permission)

1.2 Les systèmes dispersés

Nous nous intéresserons seulement ici aux systèmes dispersés de type colloïdal ou proches de l'état colloïdal par les dimensions et la stabilité cinétique. Selon la nature respective des phases dispersée et continue, on distingue les systèmes liquide-gaz (L/G) et solide-gaz (S/G), les systèmes gaz-liquide (G/L), liquide-liquide (L/L) et solide-liquide (S/L), auxquels il faut ajouter les systèmes gaz-solide (G/S, mousses solides) et les systèmes triphasiques, tels que les émulsions multiples (L/L/L, soit eau/huile/eau ou huile/eau/huile), les émulsions foisonnées (G/L/L) et les suspo-

émulsions (S/L/L). La présente étude ne concernera que les systèmes L/L, L/G, S/G et S/L (Tableau 1).

Tableau 1 : Les systèmes dispersés à phase continue gazeuse ou liquide

Phase continue	Phase dispersée	Type de produit
Gaz	Liquide ou solide	Aérosol
Liquide	Gaz	Mousse
	Liquide	Emulsion H/E, E/H
	Solide	Suspension
	Gaz et liquide	Emulsion foisonnée
	Liquide et solide	Suspo-émulsion

L'interaction entre ultrasons de puissance et systèmes dispersés ou colloïdes est un sujet d'intérêt fort ancien pour les physicochimistes, si l'on considère que l'émulsification et la formation d'aérosols figurent parmi les premières applications des ultrasons de puissance [12] et que, dès 1928, les travaux de Herbert Freundlich ont ouvert la "voie ultrasonique " dans l'étude des colloïdes : à cette époque cette dernière rubrique tenait une place relativement importante en termes de nombre de publications traitant notamment de l'action sur les colloïdes, de la réduction de la viscosité ou des phénomènes thixotropiques [13].

2. MELANGE

Une turbulence à petite échelle est induite par les ultrasons. Avec un diamètre de bulles de 5 à 100 µm, la cavitation engendre des tourbillons du même ordre de grandeur. C'est pourquoi les ultrasons favorisent le micromélange [14,15] : à basse fréquence (20 kHz) le temps de micromélange peut s'abaisser jusqu'à 0,005 s [15]. Leur efficacité est toutefois plus faible dans les milieux très visqueux. De plus, la dissipation des ondes et la contrainte de Reynolds produisent une turbulence à plus grande échelle appelée "convection acoustique" ("acoustic streaming") (vitesses de liquide de l'ordre de 2 m/s) : les ultrasons facilitent ainsi le macromélange [15]. Mais, comme indiqué plus haut, l'efficacité des ultrasons décroît rapidement avec la distance. De plus, la consommation d'énergie est élevée. On obtient les meilleurs résultats en combinant la sonication avec une agitation mécanique (hélice).

3. EMULSIONS

3.1 Principes et pratique de l'émulsification

Dans l'émulsification la propagation d'ondes interfaciales et la combinaison des instabilités de Rayleigh-Taylor (accélération de l'interface perpendiculairement à son plan et de haut en bas) et de Kelvin-Helmholtz (déplacement des deux phases à des vitesses différentes le long de l'interface) contribuent à la formation de gouttelettes de phase dispersée [16]. Ceci doit constituer la première étape de l'émulsification ultrasonore, la cavitation intervenant ensuite [6]. Les conditions et les mécanismes

de formation et de rupture des gouttelettes de phase dispersée en régime laminaire ou en régime turbulent ont été déterminés en fonction des propriétés du système (tension interfaciale, viscosité des phases) et récapitulés [7,16,17,18]. Comme dans d'autres opérations (nettoyage, dégazage, dispersion, broyage, cristallisation et précipitation,...), les effets mécaniques des ultrasons de puissance tirent principalement leur origine du phénomène de cavitation. Provoquant des phénomènes d'érosion, la rupture des interfaces et améliorant le transfert à l'interface par effet de mélange, la cavitation joue un rôle essentiel dans la rupture des gouttelettes [19]. Dans cette deuxième étape (Fig. 4), l'effet intense des ondes de choc explique la finesse des émulsions : les paramètres affectant la cavitation sont les plus influents. Il faut atteindre un certain seuil d'intensité acoustique pour produire la cavitation, permettant la formation et l'évolution de *nuclei* gazeux (de rayon 10^{-5}-10^{-3} cm)[6].

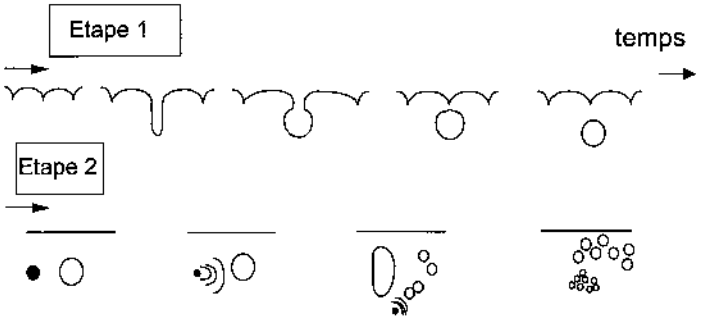


Figure 4 : Formation et rupture de gouttelettes sous l'effet de la cavitation [3] (avec permission)

En disposant la sonde proche de l'interface on peut soniquer directement un mélange liquide biphasique,. Toutefois, comme la rupture d'une interface plane exige beaucoup d'énergie, il est souvent plus avantageux de préparer au préalable une émulsion grossière par agitation mécanique modérée. On peut aussi ajouter progressivement la phase dispersée à la phase continue ou alimenter un réacteur continu simultanément avec les deux phases.

En général, la cavitation affecte d'abord et préférentiellement le liquide le moins visqueux (ex. l'eau), qui devient la phase continue de l'émulsion (émulsion directe H/E) : il est donc nécessaire d'atteindre un seuil plus élevé d'intensité ultrasonore pour préparer un émulsion à phase continue huileuse (E/H) [8]. Notons également que les conditions extrêmes d'implosion des bulles de cavitation (cf. § *1.2.3*) sont capables de rompre des liaisons chimiques dans des macromolécules [20] et même de provoquer la sonolyse de tensio-actifs [21,22] ou de solvants organiques [2]. Toutefois ce phénomène n'est notable qu'à haute fréquence ou pour des durées de sonication bien supérieures à celles nécessaires à l'émulsification [21,23]

L'émulsification ultrasonore a fait l'objet d'une mise au point récente [3] et d'une description plus brève accompagnée de renseignements technologiques [24]. Nous en rappelons ci-dessous les résultats les plus caractéristiques.

3.2 Résultats : granulométrie, stabilité

3.2.1 Emulsions H/E : effet de divers paramètres

La température et la pression hydrostatique [25] n'ont que peu d'effet sur la qualité (finesse, stabilité) de l'émulsion ; il n'en va pas de même des paramètres caractérisant les ultrasons ou la physicochimie du système [3].

- *Paramètres ultrasonores*

● La cavitation n'a lieu que pour des fréquences comprises entre 20 kHz et quelques MHz, mais le seuil énergétique nécessaire à la cavitation augmente avec la fréquence [26]. La comparaison des performances obtenues en termes de dispersion et de finesse de l'émulsion à 20 kHz et à 533 kHz a confirmé l'efficacité supérieure des basses fréquences [23], un résultat qui rejoint ceux de la sonochimie classique, utilisant le domaine des ultrasons de puissance (20-40 kHz) [2].

● Selon Li et Fogler, le temps de sonication est "une variable-clé dans la compréhension du mécanisme de l'émulsification acoustique" [27]. En fait, lors de l'émulsification ultrasonore d'un système modèle kérosène/H_2O (fraction volumique de kérosène, ϕ = 0,25) renfermant 10 g/L d'émulsifiant (Montanox 60, SEPPIC), le diamètre de Sauter, d_{32} (5) , atteint au bout d'environ 30 s une valeur minimale (0,3 µm), bien inférieure à celle obtenue au moyen d'un dispositif rotor-stator ("Ultra-Turrax") fonctionnant avec une puissance électrique légèrement supérieure (28,29) (Fig. 5).

$$d_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} = 6\frac{V}{A} \qquad (5)$$

n_i , d_i, V et A désignent respectivement le nombre et le diamètre des gouttelettes appartenant à la classe de taille i, le volume total et l'aire totale de la phase dispersée.

Dans un procédé continu d_{32} s'exprime en fonction de la puissance dissipée par unité de volume, P_v, et du temps de séjour, t_r, dans la zone de dispersion [25] :

$$d_{32} \propto P_v.t_r \qquad (6)$$

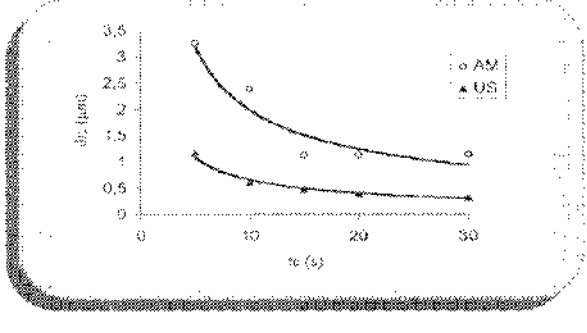


Figure 5 : Variations de d_{32} en fonction du temps(AM : agitation mécanique, US : ultrasons) (c_{TA} = 10 g/L, ϕ = 0,25, P_{AM} = 170 W, P_{US} = 130 W)[29] (avec permission)

Avec des exposants quasiment égaux,cela revient à dire que d_{32} est proportionnel à la densité énergétique ($\varepsilon = P_v.t_{r_1}$).

● L'intensité acoustique doit atteindre une valeur seuil pour permettre l'émulsification [19,26]. En fait, la grandeur mesurée est la densité de puissance et, toutes choses égales par ailleurs, celle-ci doit être plus élevée pour une émulsion E/H que pour une émulsion H/E [30]. A puissance absolue égale, les ultrasons font des émulsions kérosène/H_2O plus fines que l'agitation mécanique mais ne sont efficaces qu'au delà d'un seuil de puissance, à moins que l'on ne parte d'une émulsion grossière préparée au préalable [23,28,29].

Paradoxalement, les ultrasons peuvent aussi servir à désémulsifier : en effet, au-delà d'une certaine puissance (valeur optimale), une cavitation trop intense fait coalescer les gouttelettes [31,32].

● La densité énergétique, ε (énergie dissipée par unité de volume), apparaît comme le paramètre-clé de l'opération. D'une part, en émulsification ultrasonore comme en émulsification par agitation mécanique, le diamètre moyen des gouttes varie en général comme $\varepsilon^{-0,4}$, cet exposant n'étant toutefois pas universel [17] :

$$d = C\, \varepsilon^{-0.4}\, \gamma_i^{0.6}\, \rho_c^{-0.2} \qquad (7)$$

γ_i représente la tension interfaciale et ρ_c la masse volumique de la phase continue.

D'autre part, quel que soit le procédé, discontinu à temps de sonication variable ou à puissance variable, ou continu à débit variable, les valeurs expérimentales de d_{32} sont pratiquement situées sur la même courbe (Fig. 6).

- Paramètres physicochimiques

● Bien que la présence de gaz dissous ou dispersé soit indispensable pour l'apparition de la cavitation, une trop grande quantité de gaz (rapport gaz/vapeur élevé) est dommageable pour l'émulsification. Le dégazage du milieu ou sa saturation en gaz diminue la densité énergétique, mais, pour ε constant, la concentration en gaz n'exerce pas d'influence nette [25].

● On trouve dans la littérature au moins un exemple de préparation d'émulsions ultrasonores (hexatriacontane dans l'eau, $\phi < 10^{-3}$) en l'absence d'émulsifiant [33].

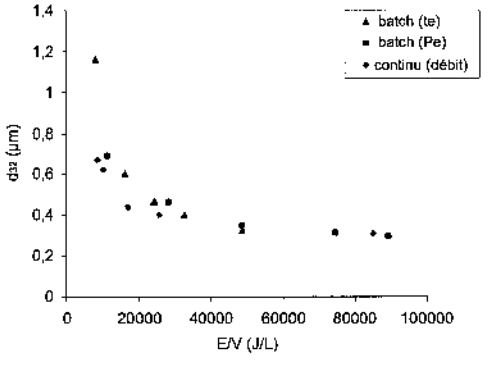


Figure 6 : Variation de d_{32} avec la densité énergétique, $E/V = \varepsilon$.
Légende du cartouche de haut en bas: temps d'émulsification variable (P_e = 130 W), puissance variable (t_e = 30 s), débit variable (P_e = 130 W)[3] (avec permission)

Les tensio-actifs non ioniques, ne pouvant donner lieu à des interactions coulombiennes, sont en principe moins efficaces que les espèces ioniques, mais la présence d'impuretés (ex. résidus de catalyseur d'éthoxylation) peut conférer aux gouttelettes un potentiel ζ non nul. Le remplacement d'un monostéarate de sorbitanne polyéthoxylé (Montanox 60, SEPPIC) par un alcool polyéthoxylé ($C_{12}E_8$, SEPPIC) abaissant davantage la tension interfaciale H_2O/kérosène fournit une granulométrie plus fine (Fig. 7), mais seule une étude systématique de l'influence de γ_i permettrait une généralisation.

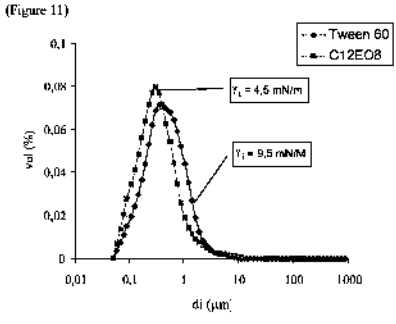


Figure 7 : Distribution de taille de gouttes pour deux tensio-actifs non ioniques [3] (avec permission)

Comme le temps d'émulsification ou la puissance fournie, la concentration de l'émulsifiant diminue la taille moyenne des gouttes des émulsions acoustiques jusqu'à un palier, avec des performances supérieures à celles d'un dispositif du type Ultra-Turrax. En outre, la distribution de taille des gouttes (DTG) des émulsions ultrasonores est plus étroite que celle des émulsions "mécaniques"[29].

- Le diamètre de Sauter, d_{32}, augmente avec la fraction volumique, ϕ, de phase dispersée [3,29] ; avec des hypothèses classiques (tensio-actif dans la phase continue à une concentration C_t bien supérieure à sa cmc et une concentration C_{mic} de tensio-actif micellisé), un simple bilan matière fournit l'expression [23] :

$$d_{32} = \frac{6\,\phi\,M}{a_0 N\,(1-\phi)\,(C_t - cmc - C_{mic})} \qquad (8)$$

Même en considérant que la totalité du tensio-actif est adsorbée sur les gouttelettes ($cmc + C_{mic} << C_t$), on observe une variation linéaire de d_{32} avec $\phi/(1-\phi)$ (Fig. 8). La valeur de d_{32} doit être la plus grande de celles données par (7) et (8).

Au-delà d'une certaine valeur de ϕ (par exemple pour une émulsion kérosène/H_2O stabilisée par un tensio-actif non ionique)(29), on observe une inversion de phases "catastrophique".

- Les milieux plus visqueux exigent des temps de sonication plus longs. Par ailleurs, les expressions (7) et (8) ne font pas intervenir la viscosité des phases continue, η_c et dispersée, η_d. Pourtant, à densité énergétique constante, l'addition d'un stabilisant (glycérol ou polyéthylèneglycol 20000) à une émulsion huile végétale/H_2O abaisse d_{32} sans qu'une corrélation nette puisse être établie avec η_c [34]. En revanche, une

relation affine croissante a été obtenue entre d_{43} (diamètre moyen en volume) et η_d [17].

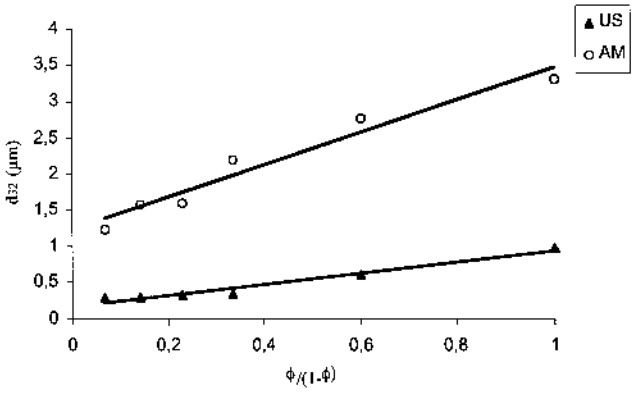


Figure 8 : Variations de d_{32} en fonction de $\phi/(1-\phi)$; US : ultrasons, AM : agitation mécanique (Ultra-Turrax)[3]

- Les émulsions ultrasonores, plus fines, toutes choses égales par ailleurs, que celles préparées par agitation mécanique, sont aussi plus stables : les études menées à l'aide du Turbiscan® en apportent une preuve quantitative [3,23,29].
- Signalons enfin que la sonication engendre une quantité de mousse bien moindre que les agitateurs de type rotor-stator, ce qui pourrait expliquer la quantité moindre de tensio-actif nécessaire pour une efficacité (temps d'émulsification, puissance, granulométrie) donnée (23).

3.2.2 Emulsions E/H

Par comparaison à la préparation d'émulsions H/E, l'obtention d'émulsions E/H n'a été que rarement abordée [23,34]. La cavitation se produit même dans des huiles visqueuses mais elle est circonscrite à un tout petit volume proche de la sonde. C'est pourquoi il est difficile de préparer une émulsion E/H seulement par sonication, et ce d'autant plus que ϕ est élevé. Le fait d'opérer à température constante (à 10, 20, 40 ou 60°C), d'introduire de l'air ou d'effectuer une pré-émulsification par agitation mécanique ne suffit pas à émulsifier complètement un mélange H_2O/kérosène : on obtient deux émulsions. L'émulsification totale n'est obtenue que si l'on combine une agitation mécanique modérée avec l'action des ultrasons (Fig. 9). Comme pour les émulsions H/E, d_{32} diminue lorsqu'on augmente ε. L'influence de η_c sur d_{32} n'est pas détectable pour de faibles valeurs de ϕ (~1 %), mais, pour des valeurs de ϕ plus élevées, la taille des gouttelettes augmente avec η_c, la stabilisation par l'émulsifiant devenant plus lente [34]

3.2.3 Extrapolation, applications pratiques

En raison de l'atténuation rapide des vibrations ultrasonores avec la distance par rapport à la sonde, le champ acoustique est fortement hétérogène. C'est pourquoi la sonication, agissant sur un faible volume de liquide, se prête mieux à l'extrapolation dans le cadre d'un procédé continu. D'autre part, dans certains cas, on aura

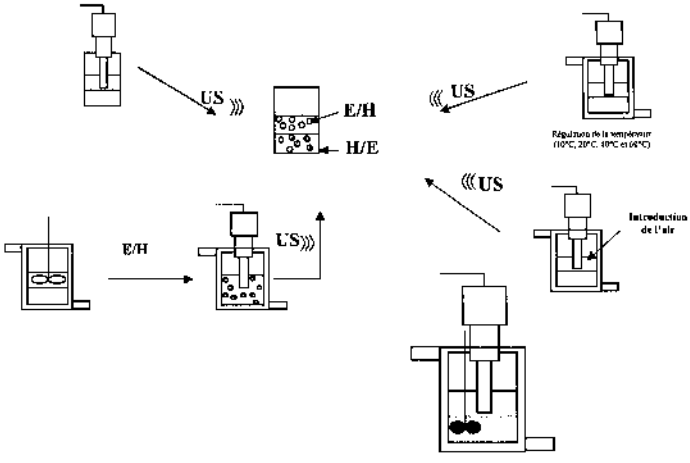


Figure 9 : Tentatives de préparation d'une émulsion E/H par sonication [23]

avantage à pratiquer une pré-émulsification mécanique au moyen d'un disperseur [24]. De toute façon, le meilleur paramètre d'extrapolation est la densité énergétique. La préparation de formulations simplifiées (trois ou quatre constituants) d'une lotion solaire et de vaccins pour la médecine vétérinaire confirme les principes dégagés sur des systèmes modèles [23]. Le mélange intime de poudre de charbon, d'huile et d'eau constitue plutôt une suspo-émulsion [35,36].

4. SUSPENSIONS

4.1 Formation de suspensions

Nous n'abordons ici la sonochimie proprement dite que dans la mesure où des réactions chimiques permettent de préparer des milieux dispersés par précipitation, ce qui représente une des nombreuses applications industrielles, au moins potentielles, des ultrasons. Grâce à un effet de concentration du soluté dû aux ondes de pression, et à la fragmentation des germes due à la cavitation, il est possible d'obtenir des suspensions extrêmement fines et uniformes [37]. On peut ainsi notamment former des sols d'or en présence d'alcools, des particules d'argent, de palladium ou de métaux mous (K), et aussi d'autres colloïdes métalliques (Fe, Ni), ces nanoparticules devant être stabilisées, par exemple, par de la polyvinylpyrrolidone. En raison d'un refroidissement très rapide à partir des "points chauds", les poudres de fer et de nickel sont amorphes et possèdent une activité catalytique remarquable. Des semi-conducteurs à l'état colloïdal (ex. CdS, Ø ~ 5 nm) et des microsphères creuses de protéines, renfermant un liquide non aqueux ou de l'air, ont également été préparés par irradiation ultrasonore [10].
Le mélange de solutions de sels de procaïne et de pénicilline dans un réacteur à ultrasons (f ~ 100 Hz) produit un précipité plus fin et plus homogène (5-15 μm) qu'avec la technique classique (10-200 μm). Non seulement ce type de suspension est plus stable, mais l'assimilation orale ou sous-cutanée du principe actif par l'organisme est alors plus rapide (cité dans [38]).
Le rendement en carbonate de magnésium précipité selon l'équation (9) est au

moins doublé lorsque la seconde étape est conduite dans un bain à ultrasons [38] :

$$Mg(OH)_2 + 2\,CO_2 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{air,\ US\ :\ f\ =\ 40\ kHz} MgCO_3 \qquad (9)$$

En outre, de nombreux travaux, que nous ne détaillerons pas ici, montrent l'intérêt des ultrasons dans les opérations de cristallisation [9,37,38,39].

4.2 Action des ultrasons sur les suspensions

Lorsqu'on dispose d'une dispersion de particules solides dans un liquide, les ultrasons sont capables de la rendre uniforme : en effet, ils peuvent provoquer tantôt la rupture de particules ou d'agglomérats de particules déjà présents dans le liquide, tantôt leur collision et leur fusion (Fig. 10). Le transfert de matière consécutif à l'onde de choc engendré par l'implosion a lieu à des vitesses pouvant dépasser 100 m/s. Des collisions entre particules accompagnent l'effet de dispersion, mais, globalement, on observe une réduction de taille des particules, avec érosion, nettoyage et mouillage de ces dernières [5]. La cavitation n'exerçant qu'une action locale, on préférera en général un procédé continu [35].
Cette propriété trouve de nombreuses applications industrielles, telles que la préparation de pigments, d'insecticides, d'oxyde de zinc ou de titane, d'oxydes magnétiques (pour la vidéo et l'informatique), de poudre de porcelaine, de matériaux utilisés dans l'industrie du caoutchouc ou en papeterie,...La sonication autorise aussi le mélange solide-liquide, sans fusion, d'un agent réticulant avec une résine époxy [36]. A grande échelle (12 000 L/h) la dispersion par les ultrasons permet de réduire de 40 % la quantité de gel de silice pyrogénée nécessaire pour obtenir les propriétés

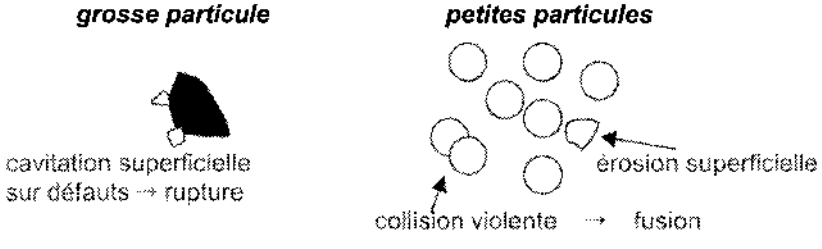


Figure 10 : Action des ultrasons sur une suspension (cavitation)[6] (avec permission)

thixotropes exigées des résines polyester/polystyrène [6,38]. Mason et Cordemans [6] citent encore d'autres exemples de rupture d'agglomérats solides par les ultrasons, qui stimulent également la polymérisation en émulsion.

5. AEROSOLS

5.1 Systèmes liquide-gaz

Après une période de controverse opposant les tenants d'un mécanisme fondé sur les ondes capillaires superficielles (instabilité de Taylor) et les partisans des chocs consécutifs à l'implosion des bulles de cavitation, un consensus s'est établi sur le fait

que les chocs dus à la cavitation interagissent avec les ondes capillaires pour former les gouttelettes [32].

Dans un atomiseur ultrasonore, c'est le mouvement d'une pointe vibrante et non la vitesse d'éjection du liquide qui provoque la dispersion. Les techniques d'atomisation sont très variées et ont été décrites en détail [40]. Trois principaux appareillages sont disponibles, énumérés dans l'ordre de viscosité croissante des liquides [37]. Dans le sifflet un jet gazeux circule à grande vitesse, provoquant la résonance, tandis que le liquide est injecté à la sortie. Le mécanisme de l'atomisation n'est pas parfaitement éclairci [32]. Dans la sonotrode percée le liquide, introduit en un point inactif est expulsé à l'extrémité vibrante. Enfin, on peut projeter séparément les deux fluides sur une plaque vibrante sur laquelle le liquide est atomisé (Fig. 11). Les deux derniers montages sont appropriés aux liquides moyennement ou très visqueux ou aux suspensions, ce qui est impossible en l'absence d'ultrasons à cause de l'étroitesse de l'orifice. En effet, les ondes ultrasonores contribuent à réduire la viscosité de cisaillement et, l'ajutage vibrant constamment, les risques de blocage sont beaucoup plus faibles qu'avec les atomiseurs classiques. De plus, la vitesse modérée des gouttelettes projetées sur une surface à recouvrir évite les chocs élastiques [38].

Les aérosols ainsi produits sont relativement homogènes en taille, cette taille étant gouvernée par la puissance ou la fréquence ultrasonore [37] ; les gouttelettes, de faible inertie, sont facilement entraînées dans un courant gazeux [32].

Citons, comme exemples d'applications des bombes aérosol à eau pour extincteurs [41], pour dépoussiérage, des humidificateurs, des jets basse vitesse pour revêtements de surfaces et des bombes pour séchage [9].

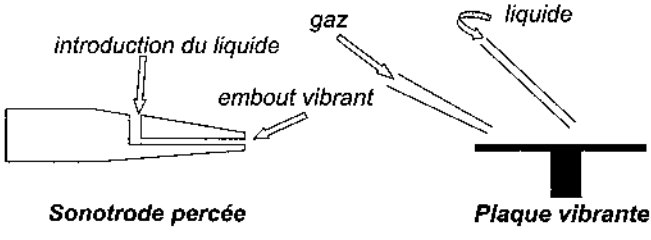


Figure 11 : Deux types d'atomiseurs ultrasonores [37]

5.2 Systèmes solide-gaz

Avec des matériaux solides (aérosols de verre fondu ou de particules métalliques) les avantages d'un procédé ultrasonore comprennent la sphéricité des particules, la maîtrise de leur taille au moyen des paramètres ultrasonores et la distribution étroite de taille de ces particules [36,37].

6. AUTRES APPLICATIONS

6.1 Vésicules unilamellaires

Dans certaines conditions de concentration et de température, les phospholipides et de nombreux tensio-actifs ou amphiphiles bicaténaires synthétiques forment des cristaux liquides lamellaires (bicouches), capables de se transformer en vésicules multilamellaires par simple agitation du milieu, ou en vésicules unilamellaires par

sonication [42]. Selon la concentration de ses solutions hydroéthanoliques, le bromure de didodécyldiméthylammonium donne de grandes ou de petites vésicules multilamellaires (respectivement LMV, Ø ~ 300 nm ou SMV, Ø ~ 200 nm) que l'action des ultrasons transforme en petites vésicules unilamellaires (SUV, Ø ~ 50 nm)[43]. Les SUV issues d'une seule espèce amphiphile sont en général métastables mais peuvent être stabilisées à l'aide de stratégies variées [44,45].
Les liposomes, préparés à partir de phospholipides et les "niosomes", obtenus à partir de tensio-actifs non ioniques sont deux types de vésicules "directes" (phases interne et externe aqueuses) utilisées en cosmétique et en pharmacie [46]. D'autres vésicules "synthétiques" trouvent des applications dans le stockage de l'énergie solaire et en catalyse [47].
La sonication est également mise à profit dans la formation de vésicules "inverses" (phases interne et externe organiques) à base, par exemple, de mono-, di- et triesters de saccharose [48].

6.2 Comportement vis-à-vis du moussage

Nous avons signalé plus haut (§ *3.2.1*) le phénomène de moussage réduit lors de l'émulsification ultrasonore. On ne peut cependant en déduire que les ultrasons exercent systématiquement une action anti-moussante : en effet, dans le domaine culinaire, une étude récente montre que les ultrasons "améliorent les propriétés moussantes du blanc d'œuf en permettant l'obtention d'une mousse plus légère et plus ferme" et rendant les meringues plus craquantes [49]

6.3 Désagglomération des boues de forage nettoyées

Le problème de l'élimination des boues de forage sur les plates-formes pétrolières "off shore" peut être résolu par les ultrasons. Après utillisation, ces boues, souillées par des huiles, sont soumises à un nettoyage mais s'agglomèrent. Un appareil tubulaire à ultrasons, fonctionnant en continu, casse les agglomérats et rejette à la mer des particules suffisamment petites pour qu'elles ne présentent de danger ni pour la vie aquatique, ni pour les structures métalliques de la plate-forme [9].

6.4 Imprégnation forcée

L'implosion d'une bulle de cavitation près d'un matériau poreux produit un jet forçant le liquide à entrer dans le matériau (Fig. 12). On constate par exemple un accroissement de la vitesse de pénétration d'un colorant dans le cuir : le temps d'immersion nécessaire à la teinture est donc réduit [9].

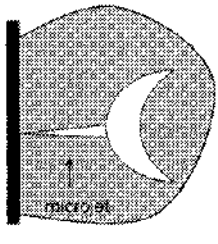


Figure 12 : Cavitation auprès d'une interface liquide-solide :
du liquide afflue du côté droit de la bulle en cours d'implosion (d'après [6] avec permission)

6.5 "Smart dust"

Enfin, à l'aide d'ultrasons, des chercheurs ont réussi à fractionner en microcristaux un film de silicium de 100μm d'épaisseur constituant un amphiphile à deux dimensions. D'abord, par un procédé de gravure électrochimique, l'un des "miroirs" de silicium est modifié de façon à diffracter certaines longueurs d'ondes du visible, puis cette face est rendue hydrophobe par hydrosilylation au dodécène. L'autre face du film cristallin est gravée de façon qu'elle réfléchisse (par diffraction) une couleur différente, et rendue ensuite hydrophile par oxydation thermique modérée (Fig. 13). Dans un milieu liquide diphasique les cristaux de taille micrométrique formés par sonication migrent et s'alignent spontanément en s'orientant à l'interface eau-liquide organique. Un changement de couleur signale la présence de pétrole ou de substances toxiques dans les aliments ou dans l'eau. D'autres applications biologiques et médicales sont envisagées : détection de certains types de cellules dans l'organisme, utilisation comme biocapteurs de protéines ou d'ADN [50].

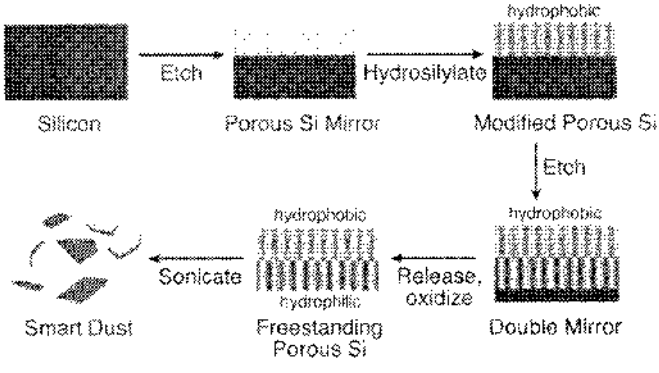


Figure 13 : Synthèse de particules bifonctionnelles à partir d'un film de silicium [50] (avec permission)

7. CONCLUSIONS

Tous les exemples décrits ci-dessus prouvent l'intérêt de l'énergie acoustique (ultrasonore) dans la formulation de nombreux systèmes dispersés. Les ultrasons de puissance (basses fréquences) fournissent une énergie bien adaptée à la préparation de tels systèmes, fréquemment rencontrés en formulation. Ils se montrent ainsi très efficaces dans la formation d'émulsions (L/L), de suspensions (S/L) et d'aérosols (L/G ou S/G). En particulier, l'émulsification acoustique appliquée aux systèmes eau-dans-l'huile et huile-dans-l'eau montre de meilleures performances des ultrasons comparées à celles des agitateurs du type rotor-stator en ce qui concerne la finesse, la monodispersité, et, partant, la stabilité des émulsions obtenues. Toutefois, le rayon d'action des émetteurs d'ultrasons est relativement court : en conséquence, dans les procédés discontinus, une agitation mécanique classique préalable est recommandée ; en revanche, les procédés ultrasonores conviennent remarquablement aux opérations en continu, pratiquées sur de petits volumes de mélange.

8. REMERCIEMENTS

L'auteur remercie B. Abismaïl, de la thèse duquel sont issus de nombreux résultats sur l'émulsification ultrasonore.

9. REFERENCES

1. Palme J., Technique des Ultrasons : Applications à Basse et Haute Puissance, Dunod, Paris, 1959

2. Mason T.J., Chem. Soc. Rev., **26**, 443-451 (1997)

3. Canseller J.P., Delmas H., Wilhelm A.M. et Abismaïl B., J. Disp. Sci. Technol., **23**(1-3), 333-349 (2002)

4. Brown, B., Goodman, J.E., High-Intensity Ultrasonics, Iliffe Books, Londres, et D. Van Nostrand, US, 1965

5. Raso, J., Mañas, P., Pagán R., Sala F.J., Ultrasonics Sonochemistry, **5**, 157-162 (1999)

6. Mason T.J. et Cordemans, Trans IchemE, **74A**, 511-516 (1996)

7. Canselier J.P. et Poux M., Techniques de l'Ingénieur, Paris, J2152 (2004)

8. Lorimer, J.P.; Mason, T.J., Chem. Soc. Rev., **1987**, *16* (2), 237-274

9. Mason, T.J., Ultrasonics Sonochem., **7**, 145-149 (2000)

10. Ashokkumar M. et Grieser F., Rev. Chem. Eng., **15**(1), 41-83 (1999)

11. Keil, F.J.; Swamy, K.M., Rev. Chem. Eng., **17** (2), 85-155 (1999)

12. Wood, R.W.; Loomis, A.L., Phil. Mag., **4**, 417-436 (1927)

13. Gillings D.W., dans Adv. in Sonochem., Mason T.J., éd., vol. 3, pp. 1-15, JAI Press, Londres, 1993

14. Monnier H., Wilhelm A.M., Delmas H., Ultrasonics Sonochemistry, **6**(1-2), 67-74 (1999)

15. Monnier H., Wilhelm A.M., Delmas H., Chem. Eng. Sci., **54**, 2953-2961 (1999)

16. Walstra, P., dans Encyclopedia of Emulsion Technology, Becher, P., éd.; Marcel Dekker, New York, 1983, Vol. 1, pp. 57-127

17. Walstra P., Chem. Eng. Sci., **48**(2), 333-349 (1993)

18. Dalmazzone C., Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, **55**(3), 281-305 (2000)

19. Bondy C., Söllner K., Trans. Faraday Soc., **31**, 835-842 (1935)

20. Price, G. dans Adv. in Sonochem., Mason T.J., éd., JAI Press, Londres, 1990, pp. 231-287

21. Alegria A.E., Lyon Y., Kondo T., Riesz, J. Phys. Chem., **93**, 4908-4913 (1989)

22. Pee M.G.Y., Weavers L., Rathman J.F., 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, Aug 26-30, 2001; American Chemical Society: Washington, DC, 2001; IEC 125

23. Abismaïl, B. Comparaison de procédés d'émulsification par agitation mécanique et par ultrasons de puissance: granulométrie et stabilité. Thèse INP Toulouse, 1999

24. Poux M. et Canselier J.P., Techniques de l'Ingénieur, Paris, J2153 (2004) ; Canselier J.P et Poux M., *id.*, J2154 (2004)

25. Behrend O.et Schubert, H., Ultrasonics Sonochem., **8**, 271-276 (2001)

26. Neduzhii S.A., Sov. Phys. Acoust., **10** (4), 390-397 (1965)

27. Li M.K. et Fogler H.S., J. Fluid Mech., **88**, 499-511 (1978)

28. Abismaïl B., Canselier J.P., Delmas H., Wilhelm A.M. et Puech K., XXVIII Jornadas del Comité Español de la Detergencia, Barcelone, 6-8 Mai 1998, CED, Barcelone, 1998, pp. 147-160

29. Abismaïl B., Canselier J.P., Wilhelm A.M., Delmas H., Gourdon, C., Ultrasonics Sonochem., **6**, 75-83 (1999)

30. Neduzhii, S.A., Colloid Zh., **23**(4), 374-378 (1961)

31. Higgins, D.M.et Skauen, D.M., J. Pharm. Sci. **61**(10), 1567-157 (1972)

32. Rooney J.A., dans : Suslick K.S., éd., Ultrasound: its Chemical, Physical and Biological Effects, pp. 65-96, VCH, Weinheim, 1988

33. Reddy, S.R.et Fogler, H.S., J. Phys. Chem. **84**(12), 1570-1575 (1980)

34. Behrend, O., Ax, K., Schubert, H., Ultrasonics Sonochem. **7**, 77-85 (2000)

35. Mollet H, Grubenmann A., Formulation Technology, Wiley-VCH, Weinheim (2001)

36. Shoh A., :dans : Suslick K.S., Ultrasound :its Chemical, Physical and Biological Effects, VCH, Weinheim, 1988, pp. 97-122

37. Mason T.J., dans : Chemistry with Ultrasound, Mason T.J. éd., ch. 10, pp. 132-137, Elsevier, SCI, Londres, 1990

38. Mason T.J et Lorimer J.P., Sonochemistry : Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, 1988

39. Amara N., Ratsimba B., Wilhelm A.M., Delmas H., Ultrasonics Sonochem., **8**, 265-270 (2001)

40. Morgan A., dans Advances in Sonochemistry, Mason T.J. éd., vol. 3, pp. 145-164, JAI Press Ltd., Londres, 1993

41. Innovation en Construction (Conseil National de Recherche du Canada), **8**(2), Juin 2003 http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/newsletter/v8no2/workshop_f.html

42. Gross L., Ringsdorf H. et Schupp H., Angew. Chem., **93**, 311-322 (1981)

43. Rupert L.A.M., Engberts J.B.F.N. et Hoeckstra D., J. Am. Chem. Soc., **108**, 3920-392 (1986)

44. Ringsdorf H., Schlarb B. et Venzmer J., Angew. Chem. Int. Ed., **27**, 113-158 (1988)

45. Kostarelos K., Tadros Th.F. et Luckham P.F., Progr. Colloid Polym. Sci., **100**, 206-211 (1996)

46. Uchegbu I.F. et Florence A.T., Adv. Colloid Interface Sci., **58**, 1-55 (1995)

47. Carmona-Ribeiro A.M., Chem. Soc. Rev., **92**, 209-214 (1992)

48. Kunieda, Shigeta K., Nakamura K. et Imae T., Progr. Colloid Polym. Sci., **100**, 1-5 (1996)

49. http://www.cannelle.com/ARCHIVES/arcfev03.html#anchor3 (Centre de Ressources et d'Informations en Agro-Alimentaire)

50. Link J. R. et Sailor M. J., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **100**, 10607-10610 (2003)

Les matériaux pour piles à combustible

Gérard GEBEL

Groupe Polymères Conducteurs Ioniques, DRFMC/SI3M UMR 5819 SPrAM (CEA-CNRS-UJF)
CEA-Grenoble, 17 rue des martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

RESUME : Les piles à combustible (PAC) sont un maillon essentiel de la filière hydrogène, qui devrait résoudre à la fois les problèmes liés à la pollution et à l'indépendance énergétique. Le principe des PAC est de séparer par un électrolyte la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène pour former de l'eau en deux demi-réactions. Pour les applications transport et portables, les piles à membranes conductrices protoniques (PEMFC) fonctionnent au-dessous de 100°C. Pour les applications stationnaires de fortes puissances, la température avoisine les 1000°C dans les piles à oxydes solides (SOFC).

Outre la production et le stockage de l'hydrogène, les deux problèmes majeurs sont la diminution des coûts des matériaux et l'amélioration de leur tenue aux conditions extrêmes de fonctionnement. La recherche se concentre donc sur l'étude de nouveaux matériaux, en général composites, leur formulation et les méthodes de fabrication des électrodes et des collecteurs de courant.

La PEMFC semble la technologie la plus proche de la commercialisation. Le cœur des PAC est constitué d'une membrane conductrice protonique (Nafion) de 10 à 100 µm d'épaisseur et de deux électrodes. Cette membrane présente une conductivité et une stabilité excellentes mais des inconvénients (coût extrêmement élevé, température de fonctionnement limitée, perméabilité au méthanol). L'amélioration de ses performances, passe par la réduction de son l'épaisseur (chute ohmique plus faible). Il faut cependant conserver une bonne tenue mécanique pour séparer efficacement les gaz. La fabrication des électrodes représente aussi un défi important (gaz à amener sur le catalyseur, extraction des ions et des électrons). Pour augmenter la surface d'échange, fonctionner avec le minimum de platine, ne pas être noyées par l'eau produite ni s'assécher, les électrodes doivent être volumiques. De même, les plaques collectrices de courant doivent pouvoir être produites à un coût minimal.

Le marché des applications portables (téléphones, ordinateurs) est potentiellement le plus rapidement accessible. Les contraintes de durée de vie et de coût y sont beaucoup moins importantes. Après une période de miniaturisation des piles de puissance, de nouveaux concepts basés sur les technologies de la microélectronique et le couplage avec des batteries sont dorénavant explorés, ce qui nécessite le développement de nouvelles formulations des matériaux.

MOTS-CLES : pile à combustible, pile à oxyde solide, pile à membrane, hydrogène, matériau composite, Nafion

1. INTRODUCTION

Dans le contexte énergétique international (doublement prévisible de la demande à l'horizon 2050, besoin politique d'indépendance et obligation de diminuer les rejets de gaz à effet de serre), l'hydrogène apparaît comme la solution idéale. Toutefois, cette filière soulève de nombreuses difficultés tant au niveau de la production de l'hydrogène que de son transport, de son stockage et de son utilisation. Pour ce dernier point, un consensus s'est établi autour des piles à combustible (PAC) permettant la transformation directe de l'hydrogène en énergie électrique avec un excellent rendement et une absence de rejets

nocifs. Les PAC utilisent la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène pour former de l'eau en deux demi-réactions de part et d'autre d'un électrolyte chargé de conduire les ions formés alors que les électrons sont utilisés au travers du circuit électrique (Fig. 1).

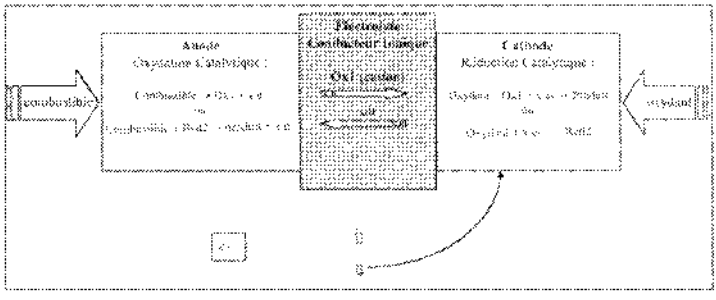


Figure 1 : Principe des piles à combustible

Le principe des PAC a été découvert il y a plus d'un siècle et demi par Sir Walter Grove (première démonstration expérimentale en 1839) et malgré la fabrication de quelques prototypes au début du vingtième siècle, ce concept est resté une curiosité de laboratoire. Il aura fallu attendre l'avènement de l'ère spatiale au début des années 60 pour relancer la recherche dans ce domaine et ainsi démontrer la faisabilité des PAC [1-3]. A la fin du vingtième siècle, les chocs pétroliers, la prise de conscience de l'influence de la pollution sur l'évolution climatique et surtout l'amélioration des matériaux et des technologies ont laissé penser que ce procédé pourrait être utilisé rapidement à grande échelle pour la traction automobile et la production d'énergie décentralisée. Le volume des marchés potentiels et le durcissement prévisible des réglementations relatives aux rejets des déchets polluants ont généré un nouvel engouement et une course technologique des constructeurs automobiles [1].

Les concepts de piles à combustible se différencient essentiellement par la nature de l'électrolyte qui définit la température de fonctionnement et donc les applications potentielles (Tableau 1). Pour les applications transport et portables, le cahier des charges impose un fonctionnement à relativement basses températures (T<100°C) et les piles à membranes conductrices protoniques (PEMFC) apparaissent les plus adaptées. A l'opposé, les piles à oxydes solides (SOFC) utilisent des céramiques conductrices à très hautes températures (environ 1000°C) ce qui les prédispose aux applications stationnaires de fortes puissances. Entre ces deux systèmes, les piles basées sur l'utilisation d'électrolytes liquides telles que : à carbonate fondu (MCFC), alcalines (AFC) ou à acide phosphorique semblent être parvenues à une limite en matière de progression technologique bien que ce soient les seuls modèles commercialisés depuis de nombreuses années[1-2].

Tableau 1 : les différents types de piles à combustible

	Température de fonct°	Combustible	Electrolyte	Application	Problèmes à résoudre	Etat d'avancement
SOFC	850 - 1050°C	H_2 CO H_xC_y	Céramique ZrO_2-Y_2O_3	⊖ stationnaire ⊕ transport ⊕ maritime	* pilotage vers (plusieurs) * cyclage thermique * coût des matériaux	R&D
MCFC	650°C	H_2 CO H_xC_y	Mélange de carbonates (Li, K, Na)	⊖ stationnaire ⊕ maritime	* dissolution NiO * recirculation CO_2 * durée de vie	R&D
PAFC	200 - 250°C	H_2 reformate	Acide Phosphorique	⊖ stationnaire ⊕ transport (bus)	* chargement Pt * résistance H_3PO_4 * coût des matériaux	R&D
AFC	50 - 200°C	H_2	Potasse 8-12 N	⊖ spatial ⊕ transport (VL)	* performance * CO_2 (carbonate)	R&D
PEMFC	50 - 90°C	H_2 reformate	Membrane polymère	⊖ stationnaire ⊕ transport (VL) ⊕ portable	* coût des matériaux * présence CO (anode) * chargement Pt	R&D
DMFC	50-90°C	CH_3OH	Membrane polymère	⊕ transport ⊕ portable	* oxydation MeOH * perméation MeOH * chargement Pt	R&D

La technologie des PAC est à ce jour beaucoup plus avancée que celle concernant la production ou le stockage de l'hydrogène. Toutefois, de nombreux verrous doivent encore être levés pour envisager une production industrielle, dont une diminution importante des coûts de production et l'amélioration de leur tenue aux conditions extrêmes de fonctionnement. Pour réduire les coûts et augmenter les performances, la recherche se concentre sur l'étude de nouveaux matériaux, leur formulation et leurs méthodes de fabrication. Les cahiers des charges concernant les électrolytes et les collecteurs de courant sont très contraignants et imposent de s'orienter pour la plupart des composants vers la fabrication de matériaux composites posant ainsi de sérieux problèmes de formulation et d'assemblage.

2. LES PILES A COMBUSTIBLE A OXYDE SOLIDE (SOFC)

Les céramiques contenues dans les piles à oxyde solide ou SOFC (Fig. 2) ne sont conductrices qu'à très hautes températures (proches de 1000°C), ce qui rend ces systèmes très intéressants d'un point de vue du rendement thermodynamique et pour la cogénération de chaleur et d'électricité. Elles sont donc particulièrement appropriées pour les applications stationnaires mais aussi pour le transport nécessitant de fortes puissances (transport maritime ou locomotives). Malgré la relativement forte densité de courant (jusqu'à 1 A/cm^2), la faible tension (environ 0,7V) impose d'utiliser de très grandes surfaces pour obtenir la puissance souhaitée [1-2]. Un grand nombre de cellules unitaires sont donc associées dans une géométrie plane ou tubulaire. Du fait des applications visées, l'encombrement n'est pas réellement un problème et la recherche concerne essentiellement les gains en puissance et surtout la fiabilité. La durée de fonctionnement doit être supérieure à une dizaine d'années soit environ cent mille heures. Cet objectif est assez facilement obtenu en régime stationnaire

par l'utilisation de matériaux inorganiques tels que les céramiques. Toutefois, la résistance aux cycles thermiques (arrêt-démarrage) n'est pas encore suffisante.

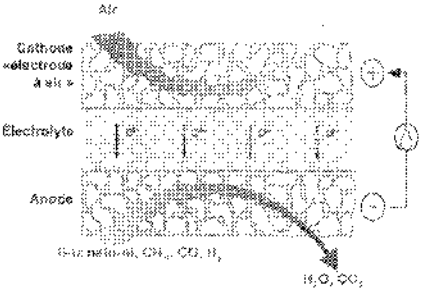


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une SOFC

Différentes compagnies proposent déjà des modèles commerciaux [5] mais leurs coûts de production sont beaucoup trop élevés pour permettre une utilisation rentable. Ces systèmes fonctionnent avec de la zircone stabilisée avec de l'yttrium comme électrolyte, des cathodes à base de manganites de strontium et de lanthane et des anodes à base de zircones yttriées dopées au nickel [4]. Les hautes températures de fonctionnement facilitent la catalyse et il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des métaux nobles tel que le platine. Pour éviter les problèmes de dilatation différentielle, la tendance technologique consiste à utiliser des multicouches de matériaux à composition variable.

Le matériau d'anode (de la zircone yttriée dopée au nickel) impose l'utilisation quasiment exclusive d'hydrogène comme carburant car, en présence de traces de composés carbonés issus du réformage, on constate la formation de carbure de nickel entraînant une perte progressive de l'activité catalytique. Dans l'attente de la résolution des problèmes liés à la fabrication, au transport et au stockage de l'hydrogène, il est pourtant nécessaire d'utiliser les combustibles disponibles à faible coût.

Le coût élevé des SOFC est essentiellement dû à celui de ces composants dont les interconnecteurs métalliques qui doivent être résistants en milieux fortement oxydants et réducteurs à 1000°C. Dans le but de baisser les coûts de fabrication, la meilleure solution consisterait à diminuer la température d'utilisation vers 700°C mais la conductivité de la zircone yttriée devient beaucoup trop faible. Un travail de fond a été engagé sur la formulation de nouvelles céramiques conductrices à basses températures. Une forte conductivité à 700°C (de l'ordre de 5.10^{-2} $S.cm^{-1}$) doit être alliée à une excellente stabilité chimique et électrochimique, une faible volatilité, une absence de toxicité et évidement un faible coût de production. Le CEA et le CNRS ont étudié les apatites à base de lanthane et de strontium ou de germanium. A ce jour, différentes compositions présentent une bonne stabilité mais les conductivités sont encore trop faibles (Fig. 3). Pour réduire la résistance de l'électrolyte, on pourrait envisager de diminuer son épaisseur mais cela pose des problèmes de perméation aux gaz, de fragilité et surtout de démixtion sous polarisation.

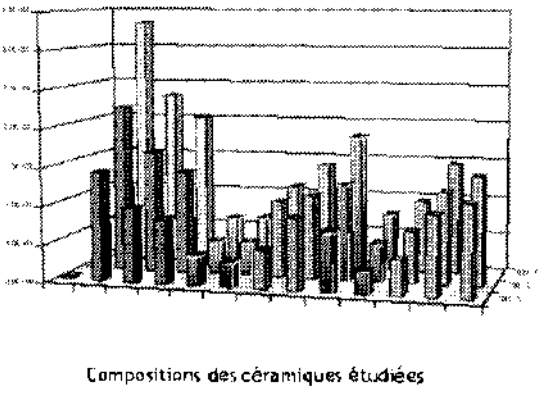


Figure 3 : Conductivités de nouvelles céramiques en fonction de la température [6]

La seconde voie de recherche explorée est le réformage interne progressif (RIP) qui nécessite la formulation d'une anode spécifique. Pour utiliser des carburants tel que le méthane, il faut effectuer une réaction de gaz à l'eau pour le transformer en hydrogène utilisable par la pile (procédé appelé réformage). Cette réaction nécessite d'alimenter la pile en eau et complique sérieusement la gestion des fluides. Le réformage peut être effectué en amont de l'introduction dans la pile ou directement dans la pile (réformage interne). Ce dernier présente évidemment l'avantage de simplifier le système et est favorisé par les hautes températures de fonctionnement de la pile. Le principe du RIP est d'effectuer la réaction directement au sein de l'électrode en utilisant l'eau produite par la pile. Les matériaux étudiés sont des chromites de lanthane et de strontium dopés au ruthénium ou des cermets à base de zircone ou de cérine dopées par du nickel ou du cuivre. Dans tous les cas, la difficulté consiste déjà à formuler des matériaux stables, conducteurs et présentant une bonne activité catalytique stable dans le temps, mais il faut surtout être capable de les fritter et d'obtenir une bonne adhérence sur l'électrolyte au risque de perdre une grande partie de performances dans les résistances d'interface.

3. LES PILES A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (ou PEMFC) est la technologie qui semble la plus mature et la plus proche de la commercialisation. Si l'application transport automobile est moteur en ce domaine (on compte environ une centaine de prototypes de véhicules dont 70 voitures et une trentaine de bus [5]), la production de masse n'est dorénavant pas attendue avant 2020. En effet, la plupart des constructeurs ont maintenant renoncé à utiliser dans une première étape le méthanol ou les carburants classiques avec un système de réformage embarqué. Ce type de système aurait pu permettre une commercialisation rapide en utilisant le réseau de distribution de carburant existant mais les gains en terme de pollution seraient assez faibles et le système serait à la fois compliqué et coûteux. Il faut donc maintenant attendre

que la technologie de production et de distribution de l'hydrogène atteigne un niveau de développement suffisant.

Le cœur d'une PEMFC est un assemblage constitué d'une membrane conductrice protonique de 10 à 100 μm d'épaisseur et de deux électrodes. Le potentiel théorique est proche de 1,2 V et le point de fonctionnement envisagé est 1A/cm^2 à 0,7V soit 0,7W/cm^2 [1-3]. Pour une puissance de 50 à 70 kW, il faut compter environ 10 m^2 de membrane et donc empiler un grand nombre de cellules élémentaires. Les travaux réalisés au cours des 10 dernières années ont permis d'améliorer la puissance des cellules unitaires et de progresser en matière d'intégration. En effet, les premiers prototypes remplissaient une camionnette alors que les derniers prototypes préservent l'habitacle d'une petite voiture pour une puissance supérieure. La membrane de référence est un ionomère perfluorosulfoné dont le plus illustre représentant est le Nafion (commercialisé par la société du Pont de Nemours). Sa conductivité ionique et sa stabilité chimique sont excellentes mais cette membrane présente toutefois de nombreux inconvénients qui freinent le développement des PEMFC (prix extrêmement élevé proche aujourd'hui de 800 €/m^2, température de fonctionnement limitée, perméation au méthanol, faiblesse des propriétés mécaniques). Pour augmenter les performances, la première démarche a consisté à diminuer fortement l'épaisseur des membranes pour gagner sur la chute ohmique (environ un facteur 10 lors des dernières années). L'épaisseur actuelle proche d'une vingtaine de μm est une limite pour conserver une bonne tenue mécanique et séparer efficacement les gaz.

Dans le cas des véhicules conventionnels, le rendement est assez faible (environ 30%) mais la majeure partie de la chaleur produite est évacuée par les gaz d'échappement. Le rendement des PEMFC est plus favorable puisqu'il avoisine les 50% mais il faut évacuer de 50 à 70 kW thermiques. L'augmentation de la température de fonctionnement améliorerait le rendement thermodynamique et l'efficacité catalytique des électrodes et surtout la gestion de la chaleur [6]. En effet, avec une température de fonctionnement proche de 80°C, le dimensionnement des échangeurs de chaleur devient un problème critique. La température de transition vitreuse (T_g) du Nafion est d'environ 115°C à l'état sec et elle chute pour des membranes gorgées d'eau. Cette faible valeur de T_g empêche tout fonctionnement prolongé à des températures supérieures à 90°C car les membranes subissent de fortes contraintes mécaniques dans les cellules [6]. Les travaux s'orientent donc vers une augmentation de la résistance mécanique, soit en introduisant de nouveaux monomères lors de la synthèse, soit en utilisant divers renforts mécaniques tels que des trames téflon, des fibres ou le remplissage d'un poreux de Téflon par du Nafion (procédé de la Société Gore [8]). Evidemment, ces actions ne participent pas à la diminution du coût des membranes.

La seconde démarche a été de chercher une alternative aux membranes Nafion. La plupart des recherches concernent la fonctionnalisation de polymères commerciaux réputés pour leur stabilité. Les choix se sont très rapidement orientés vers les polymères aromatiques thermostables car les groupes CH_2 ne sont pas suffisamment stables en oxydation. La sulfonation est la méthode la plus simple et la plus efficace pour rendre un polymère fortement

conducteur ionique. Si la conductivité augmente fortement avec le taux de sulfonation, le gonflement en présence d'eau peut devenir excessif et entraîner la dissolution du polymère ou tout au moins une perte conséquente des propriétés mécaniques. Un optimum doit donc être trouvé mais il s'avère que, jusqu'à présent, les matériaux ainsi obtenus sont moins intéressants que le Nafion (sauf peut-être en terme de coût de production). L'introduction de groupes ioniques dans un polymère modifie fondamentalement ses propriétés et sa stabilité au point qu'elles deviennent totalement imprévisibles. Une voie plus porteuse d'espoir est l'utilisation de monomères sulfonés lors de la synthèse des polymères car elle permet de mieux contrôler la distribution des groupes ioniques le long de la chaîne polymère et ainsi les propriétés. Elle permet aussi d'éviter toute dégradation et hétérogénéité consécutives à la post-sulfonation. De nombreuses familles de polymères aromatiques sulfonés sont étudiés (Fig. 4) parmi lesquels on trouve les polyéthercétones, les polyéthersulfones, les polyparaphénylènes, les polyimides, les polybenzimidazoles, les polybenzoxazoles,.. [9-11]. On trouve aussi des polyphosphazènes qui ont la particularité de présenter une chaîne polymère principale non formée d'enchaînements hydrocarbonés mais de liaisons inorganiques (enchaînements –P=N-). Malheureusement, la stabilité chimique et électrochimique de tous ces polymères ne permet pas de concurrencer les Nafion. En effet, la durée de vie n'excède guère le millier d'heures de fonctionnement alors que 5 000 heures sans pertes de performance sont nécessaires de façon reproductible. Une des solutions envisagées est de séparer les fonctions de conduction ionique et de tenue mécanique en préparant des matériaux composites et des alliages.

Pour les hautes températures, la voie de recherche privilégiée à ce jour est l'introduction de charges inorganiques pour améliorer la tenue mécanique et assurer une meilleure rétention d'eau pour des températures supérieures à 100°C. La conductivité chute de plusieurs ordres de grandeur quand la membrane s'assèche. Pour éviter l'assèchement, les gaz peuvent être hydratés mais, outre que cela complique singulièrement le système, il faut alors comprimer les gaz, ce qui entraîne une importante diminution du rendement dans les compresseurs. L'introduction de charges inorganiques peut servir soit à conserver de l'eau aux plus hautes températures soit à apporter une conduction supplémentaire. La solution qui consiste à disperser une poudre plus ou moins fine dans une solution de polymère pose des problèmes d'homogénéité et de difficulté à supporter les cycles gonflement-dégonflement. Il semble préférable de synthétiser directement le composé inorganique (par exemple des dérivés de la silice, des phosphates de zirconium ou de l'acide phosphotungstique) par voie sol-gel au sein de la microstructure de la membrane [12-13]. Malgré de nombreux travaux publiés, on peut considérer que ce concept n'est toujours pas réellement validé.

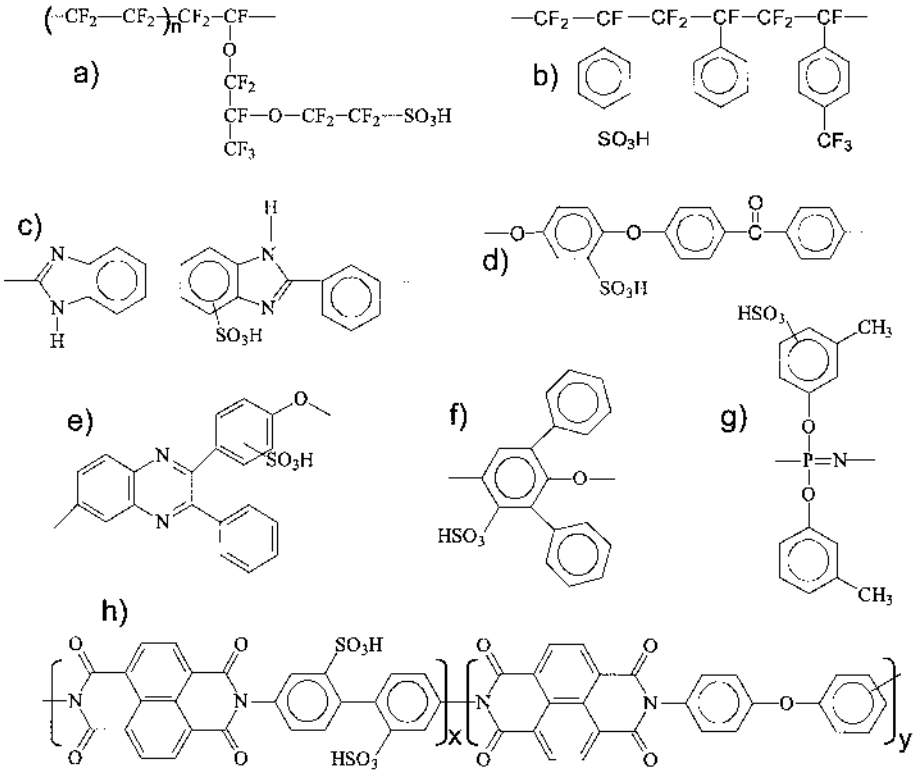


Figure 4 : Exemples de polymères envisagés pour une utilisation en PEMFC [9-11]
a) Nafion ; b) trifluorostyrène (BAM3G) ; c) polybenzimidazole ; d) polyétheréthercétone ; e) polyphénylquinoxaline ; f) polyphénylèneoxyde ; g) polyphosphazène ; h)polyimide

La fabrication des électrodes représente aussi un challenge important puisque les réactions électrochimiques nécessitent d'acheminer le gaz sur le catalyseur et d'extraire les ions et les électrons. Pour des raisons d'intégration du système, elles doivent être volumiques pour augmenter au maximum la surface d'échange et elles doivent pouvoir fonctionner avec le minimum de platine, ne pas être noyées par l'eau produite ni s'assécher. La technique classique consiste à préparer une encre constituée de carbone platiné avec du Nafion en solution et éventuellement des additifs tels qu'une solution de téflon pour assurer son hydrophobicité [1-2,14]. Les développements récents consistent à remplacer le carbone platiné par des nanotubes de carbone sur lesquels on fait pousser des nanoparticules de platine. Ceci présente l'avantage d'utiliser beaucoup moins de platine pour des performances supérieures mais le coût est aussi plus élevé.

Enfin, les plaques collectrices de courant en graphite imprégné de polymère sont fabriquées à l'unité en créant les canaux pour la diffusion des gaz à la

fraiseuse numérique. Elles représentent un part importante du coût des PEMFC et deux solutions sont envisagées pour réduire sensiblement le coût en utilisant soit des plaques de métal embouties soit des composites moulés à base de graphite et de polymère. Dans le premier cas, le métal subit très mal la corrosion et, dans le second cas, la difficulté consiste à obtenir une excellente conductivité électronique en surface [15].

4. LES MINI et MICROPILES A COMBUSTIBLE (µPAC)

Les premières minipiles à combustible ont d'abord été produites en réduisant la taille des modèles développés pour la forte puissance [16] mais il est rapidement apparu qu'il ne serait pas ainsi possible de les intégrer dans les objets communicants. La première difficulté est que la cathode doit respirer pour éviter de faire circuler l'air, source d'oxygène. La seconde difficulté est d'intégrer la pile avec son réservoir de carburant. De nouveaux concepts sont ainsi en train d'émerger en utilisant les technologies issues de la microélectronique, par exemple en préparant les micropiles directement sur support silicium. Quelles que soient les solutions retenues, il faudra probablement coupler une pile à combustible avec une batterie au lithium pour supporter les pics de puissance et devoir surdimensionner la pile par rapport aux besoins réels en énergie.

A priori, le combustible idéal serait un carburant liquide tel que le méthanol mais il n'est pas concevable de le réformer *in situ*. Il faudrait donc s'orienter vers les piles à combustible à méthanol direct (ou DFMC) dont le principe est de transformer directement le méthanol en protons et CO_2 sur le catalyseur. Or à température ambiante, l'efficacité de la réaction à 6 électrons est très mauvaise et impose donc l'utilisation de surfaces beaucoup trop grandes. De plus, le méthanol doit être dilué à environ 6% et le volume de carburant à intégrer devient beaucoup trop grand. Une solution technologique récente consiste à diluer le méthanol par l'eau produite par la pile, réduisant ainsi le volume du réservoir mais au détriment de la simplicité du système. Le transfert de méthanol au travers de la membrane entraîne, outre une perte de rendement, une dépolarisation des électrodes et donc une forte perte de puissance. La membrane Nafion est une éponge à méthanol et n'est donc pas adaptée pour les DMFC. La plupart des membranes alternatives (Figure 5) présentent des perméabilités souvent 10 fois plus faibles mais elle ne fonctionnent pas vraiment mieux que le Nafion du fait d'une mauvaise conductivité ionique et des phénomènes électro-osmotiques.

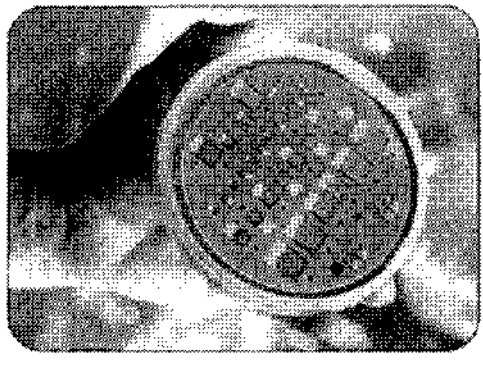


Figure 5 : Micropile à combustible sur support silicium. Chaque élément visible sur la photographie est une pile indépendante. [6]

Dans l'attente d'une rupture technologique des DFMC en particulier la découverte de nouveaux catalyseurs beaucoup plus efficaces ou la formulation d'électrodes plus adaptées, il faudra probablement utiliser de l'hydrogène. Une solution coûteuse en poids et en autonomie est le stockage sur hydrures. Mais si ces derniers sont avides d'hydrogène (forte capacité de stockage) il sera alors très difficile de récupérer H_2 à basse température et, si l'hydrure permet une récupération facile, sa capacité de stockage sera probablement insuffisante. Une solution alternative innovante et judicieuse a été développée par le CEA et la SME : elle consiste à utiliser un composé pyrotechnique que l'on enflamme en fonction des besoins par un adressage électrique et qui produit à la demande un gaz riche en hydrogène.

Les micropiles devront être préparées par dépôt couche par couche des différents composants (collecteur de courant, électrode, membrane,...) et utiliser si possible des technologies compatibles avec celles de la microélectronique. Des développements sont en cours pour tenter de préparer les différents composants par voie sèche (sans solvant), par exemple en utilisant les techniques de synthèse par voie plasma à la fois pour la membrane et les couches actives.

5. CONCLUSIONS

Ces dernières années, les piles à combustible sont passées du stade de la démonstration de faisabilité à la réalisation de prototypes opérationnels permettant d'évaluer les difficultés issues du fonctionnement. La production de masse pour différentes applications (stationnaires, transport et portables) peut dorénavant être envisagée à moyen terme. Leur développement est lié à la fois à des choix politiques et surtout à l'amélioration des matériaux, ce qui implique un travail de fond au niveau de la formulation des matériaux pour réduire les coûts de production et améliorer leur tenue dans les conditions extrêmes de fonctionnement. Les applications portables seront certainement celles qui vont aboutir le plus rapidement car le coût n'est pas le facteur le plus limitant. Les nombreuses recherches en cours devraient déboucher rapidement sur des sauts technologiques ou tout au moins sur des améliorations notables pour chacun des composants considérés comme l'un des verrous technologiques. Toutefois, le développement des PAC restera conditionné aux développements de la filière hydrogène en matière de production, de distribution et de stockage. De plus, la recherche sur les PAC est presque entièrement supportée par les pouvoirs publics car, si les industriels sont très intéressés par les marchés potentiels et les retombées positives en terme d'image, leurs velléités sont très vite refroidies par les délais annoncés avant d'espérer un retour sur investissement.

Deux technologies ont été communément choisies, les SOFC pour les applications stationnaires de puissance et les PEMFC pour le transport et les

applications portables. Dans les deux cas, un matériau de référence occupe le marché (la zircone yttriée pour les SOFC et le Nafion pour les PEMFC) et n'est pas facile à détrôner même s'il impose des contraintes qui limitent le développement de chacune de ces technologies. De plus, certains choix stratégiques, par exemple celui du carburant à utiliser, ne sont pas définitifs alors qu'ils conditionnent les choix des filières à développer et des matériaux à concevoir.

L'essentiel des recherches concerne la formulation des matériaux d'électrolytes, d'électrodes et des collecteurs de courant. Si les cahiers des charges pour chaque matériau sont relativement bien définis, les travaux récents ont démontré une connaissance trop peu approfondie des mécanismes de base du transport ionique, de la dégradation et de la catalyse. Un travail de fond est donc indispensable pour élucider ces mécanismes dont la connaissance permettra à terme de formuler les matériaux composites qui rempliront l'ensemble des propriétés nécessaires.

6. REMERCIEMENTS

L'auteur remercie vivement MM. R.Mosdale de la société Paxitech et J.Y.Henry du CEA DRFMC/SPSMS pour les informations et les données indispensables à la réalisation de cet article.

7. REFERENCES

1. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger, H., éd., Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, volumes 1-4, John Wiley, New York, 2004

2. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U ., Fuel Cells, **1**, 5-39 (2001)

3. Stone C., Morrison A.E., Solid State Ionics , **152-153**, 1-13 (2002)

4. Brandon N.P., Skinner S., Steele B.C.H., Annu.Rev.Mat.Sci.,33, 183-213 (2003)

5. http://www.fuelcells.org/

6. Nouvelles Technologies de l'Energie, Rapport d'activités CEA 2001-2003

7. Mallant R.K.A.M., J.Power Sour., **118**, 424-429 (2003)

8. Liu W., Ruth K., Rusch G., J. New Mat. Electrochem. Sys., **4**, 227-231 (2001)

9. Savadogo O., J. New Mat. Electrochem. Sys., **1**, 47-66 (1998)

10. Rikukawa M., Sanui K., Prog. Polym. Sci., **25**, 1463-1502 (2000)

11. Rozière J., Jones D.J., Annu. Rev. Mater. Res., **33**, 503-555 (2003)

12. Alberti G., Casciola M., Solid State Ionics , **145**, 3-16 (2001)

13. Yang C., Costamagna P., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B., J.Power Sour., **103**, 1-9 (2001)

14. Gamburzev S., Appelby A.J., J.Power Sour., **107**, 5-12 (2002)

15. Cho E.A., Jeon U.-S., Ha H.Y., Hong S.-A., Oh I.-H., J.Power Sour., **125**, 178-182 (2004)

16. Chang H., Kim J.R., Cho J.H., Kim H.K., Choi K.H., State Ionics , **148**, 601-606 (2002)

Synthèse sous champ micro-onde et caractérisation de chromite de lanthane strontium dopé utilisé comme anode de pile à combustible SOFC

Lionel COMBEMALE, Denis CHAUMONT, Gilles CABOCHE, Didier STUERGA

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides UMR 5613 Université de Bourgogne - CNRS
9, avenue A. Savary - BP 47870 - 21078 Dijon – France

RESUME : Le principe d'une pile à combustible repose sur la combinaison d'hydrogène et d'oxygène formant de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. Si l'air fournit l'oxygène nécessaire, l'hydrogène doit être produit. Pour l'instant un réformeur externe permet de l'obtenir par vapocraquage à partir d'hydrocarbures comme le gaz naturel. Avec le chromite de lanthane strontium dopé ruthénium (LSCrRu) comme anode, ce réacteur peut être supprimé grâce à un Réformage Interne Progressif (R.I.P) au cœur de la pile, permettant de réduire considérablement la taille de l'installation.
Le procédé micro-onde sous autoclave, développé au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides (Dijon), a déjà permis d'obtenir divers nouveaux matériaux d'anode avec un taux de dopage contrôlé. De plus, les paramètres de synthèse peuvent être ajustés pour fournir une distribution granulométrique étroite dans une gamme nanométrique.
La technique de préparation consiste à traiter, sous champ micro-onde, une solution éthanolique contenant les éléments désirés ainsi qu'un complexant. Le solide ainsi réalisé se présente sous forme d'une poudre fine.
L'étude, portant sur la caractérisation du LSCrRu : structure, évolution de celle-ci sous différentes atmosphères (Diffraction des RX), composition (micro-sonde électronique), morphologie (Spectroscopie par Corrélation de Photons, Brunauer-Emmet-Teller, Microscopie Electronique à Balayage), met en évidence la nature nanométrique du composé synthétisé par voie micro-onde.

MOTS-CLES : pile à combustible, pile à oxydes solides, micro-ondes, chromite de lanthane-strontium, réformage interne progressif, nanostructure

1. INTRODUCTION

Le cœur d'une pile à combustible à oxydes solides (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) est constitué d'un empilement de cellules élémentaires comprenant un électrolyte (YSZ : Yttria Stabilised Zirconia), deux électrodes (anode et cathode) et un matériau d'interconnexion qui assure la liaison des cellules entre elles. L'oxygène de l'air est absorbé, dissocié puis réduit du côté de la cathode ; les ions O^{2-}, ainsi formés, diffusent à travers l'électrolyte pour atteindre l'anode. C'est dans cette partie qu'est réalisée l'oxydation de l'hydrogène par les ions O^{2-} formant ainsi de l'eau et des électrons (Fig. 1).

Dans le cas classique de ce type de pile (SOFC), le combustible est l'hydrogène. Il peut-être obtenu à partir d'hydrocarbure, comme le gaz naturel, par vapocraquage par exemple dans un réacteur externe de préparation du combustible.

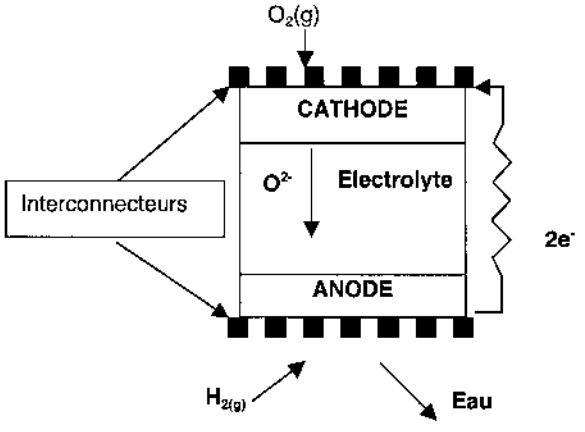


Figure 1 : Schéma et principe de fonctionnement d'une pile à combustible à oxydes solides

Le choix d'un matériau d'anode approprié, peut permettre de supprimer ce réacteur externe en effectuant un reformage direct au cœur de pile [1,2] appelé le Réformage Interne Progressif (R.I.P). Le chromite de lanthane strontium dopé ruthénium ($La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_y O_{3\pm\delta}$ noté LSCrRu) apparaît comme un matériau anodique intéressant. Ce composé possède, en effet, un coefficient d'expansion thermique proche de celui de la zircone yttriée, une bonne stabilité en milieu réducteur à haute température et un bon pouvoir catalytique de réformage dû à la présence de ruthénium.

Actuellement, la synthèse de cet oxyde solide est essentiellement réalisée par la technique pyrosol [3,4], méthode relativement difficile à mettre en œuvre. Dans le but d'obtenir un matériau de bonne qualité et présentant une microstructure contrôlée le Réacteur Autoclave Micro-Onde (RAMO), développé depuis de nombreuses années au sein du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides (LRRS) de Dijon, a été utilisé.
Ce système a déjà permis d'obtenir divers composés avec un taux de dopage contrôlé [5,6]. De plus, les paramètres de synthèse peuvent être ajustés pour obtenir une distribution granulométrique étroite dans une gamme nanométrique [7].
La technique de préparation consiste à traiter, sous champ micro-onde, une solution éthanolique contenant les éléments désirés en présence d'un complexant. Le solide ainsi réalisé se présente sous forme d'une poudre ultra-fine.

Cette étude porte sur la caractérisation du produit synthétisé, LSCrRu : détermination de sa composition, suivi de l'évolution de celle-ci sous différentes atmosphères, détermination de sa structure et proposition d'un modèle morphologique. Les caractéristiques nanométriques du composé synthétisé par voie micro-onde ont ainsi pu être mises en avant.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Synthèse sous champ micro-onde

Le chromite de lanthane strontium dopé ruthénium étudié est le composé classique contenant 25 % de Sr en site La et 1 % de Ru en site Cr. Le procédé micro-onde permet la synthèse directe en milieu liquide de ce matériau de formule développée $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,99}Ru_{0,01}O_3$.
L'utilisation conjointe d'un système autoclave et du chauffage micro-ondes présente de nombreux avantages. Le chauffage en volume, caractéristique essentielle des micro-ondes, permet d'avoir une production explosive de nuclei lors des premières secondes, puisque les transports thermiques pariétaux sont évités. De plus, un contrôle strict des différents paramètres (temps de synthèse, puissance initiale et pression de consigne) apporte une grande efficacité quant à l'ajustement en taille des particules synthétisées. Le RAMO (Réacteur Autoclave Micro Onde), quant à lui, présente les mêmes qualités qu'un autoclave "classique". Il permet, par le contrôle de la pression et de la température, d'augmenter la température du milieu au-delà de ce qui pourrait être atteint sous pression atmosphérique entraînant une diminution des temps de synthèse.
Les différents éléments pour la réalisation du LSCrRu sont mis en solution éthanolique, aux concentrations désirées, en utilisant les réactifs suivants : $Cr(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$, $SrCl_2$ et $RuCl_3$.
La solution est vigoureusement agitée pendant 5 min au moyen d'un barreau aimanté puis introduite dans le systéme RAMO (Fig. 2) en présence d'un complexant. Une fois fermé, le réacteur est ensuite placé dans la cavité résonnante du four micro-onde (Fig. 3).
Les conditions expérimentales employées sont les suivantes :

- puissance initiale : 1 kW,
- pression de consigne : 11 bar,
- temps de synthèse : 2 min.

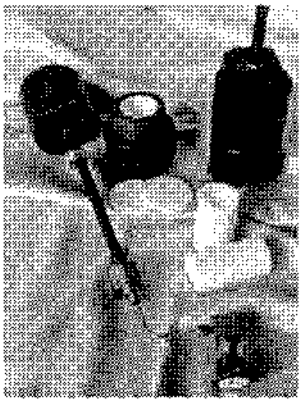


Figure 2 : Présentation du système RAMO

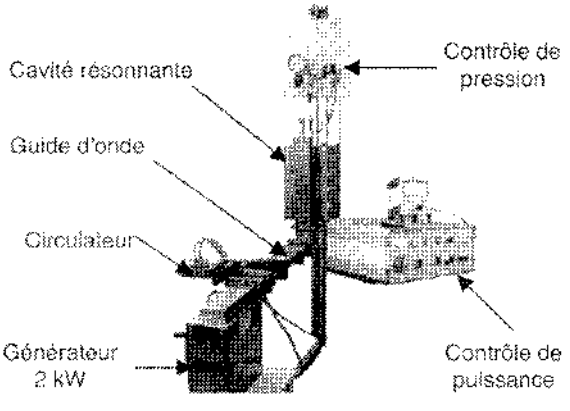


Figure 3 : Vue du générateur micro-onde

En sortie du traitement micro-onde, un solide en suspension dans une solution éthanolique est obtenu. Ce solide est récupéré après décantation puis longuement lavé à l'eau distillée afin de faire disparaître tous les polluants, notamment les ions chlorure introduits au départ. La dernière opération consiste en une lyophilisation afin d'obtenir une poudre bien sèche.
Ces expériences sont résumées sur le schéma figure 4.

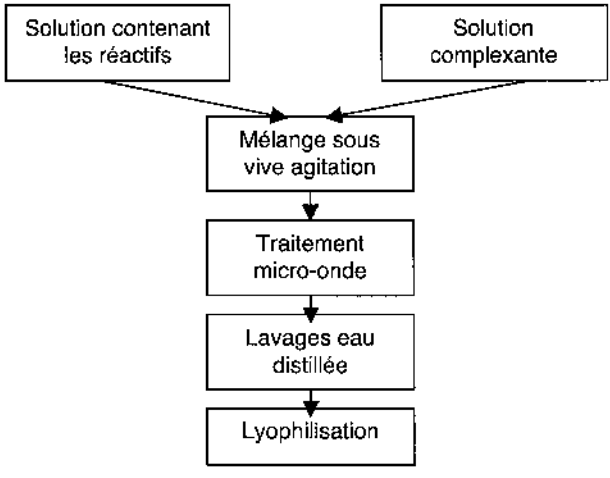


Figure 4 : Récapitulatif d'une synthèse par voie micro-onde

2.2 Caractérisation du solide obtenu

La poudre et sa stabilité chimique sont étudiées par diffraction de rayons X (DRX), avant et après traitement thermique sous différentes atmosphères, en utilisant comme source la raie Kα du Cu (SIEMENS D-5000). Des analyses élémentaires sont effectuées au moyen d'une sonde EDX (OXFORD INSTRUMENT EDX).
La technique Brunauer Emmet Teller (BET) est employée pour mesurer la surface spécifique de la poudre et en déduire le diamètre équivalent moyen des particules élémentaires la constituant (AUTOSORB 1 QUANTA CHROME). L'étude de la répartition granulométrique est réalisée par la technique de spectroscopie par corrélation de photons (7032 MALVERN INSTRUMENTS). Enfin des clichés au microscope électronique à balayage sont enregistrés afin de donner plus d'information sur la morphologie de la poudre synthétisée.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 DRX et cristallographie

Dans un premier temps, la poudre obtenue après chauffage micro-onde est lavée puis analysée par DRX. Les résultats obtenus sont caractéristiques d'un solide

faiblement cristallisé et ne permettent pas de conclure quant à la phase présente (Fig. 5).

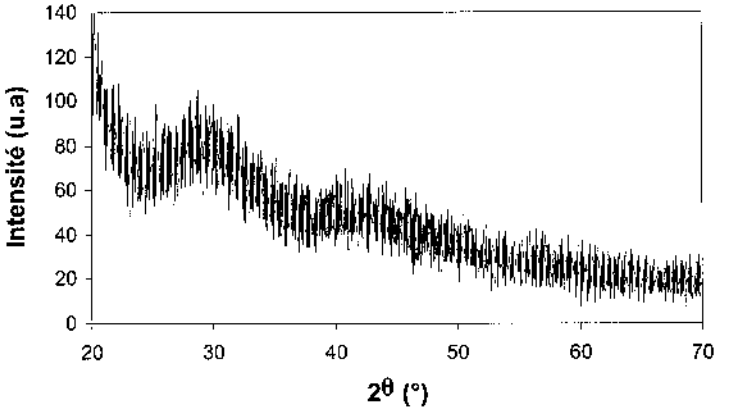


Figure 5 : Diffractogramme de la poudre avant traitement thermique en four traditionnel

Il convient donc de chauffer cette poudre, dans un four traditionnel, afin d'augmenter la taille et la cristallinité des particules élémentaires. Les premiers traitements thermiques sont effectués sous air, à 1350°C, et montrent des pics de diffraction caractéristiques non seulement de la phase souhaitée mais aussi d'une autre phase : le SrO (Fig. 6). Ceci doit correspondre à une légère oxydation du Sr mal intégré au sein du solide. Pour éviter cela, la poudre sera chauffée sous argon.
Après traitement thermique sous argon à 800°C une seule phase est présente ; de plus, elle coïncide parfaitement avec le diffractogramme obtenu sur une poudre témoin préparée par voie solide (Fig. 7).

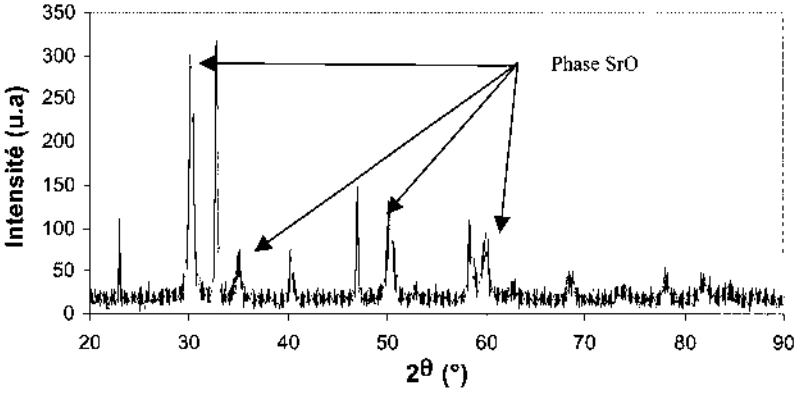


Figure 6 : Diffractogramme de la poudre après traitement thermique traditionnel sous air (1350 °C)

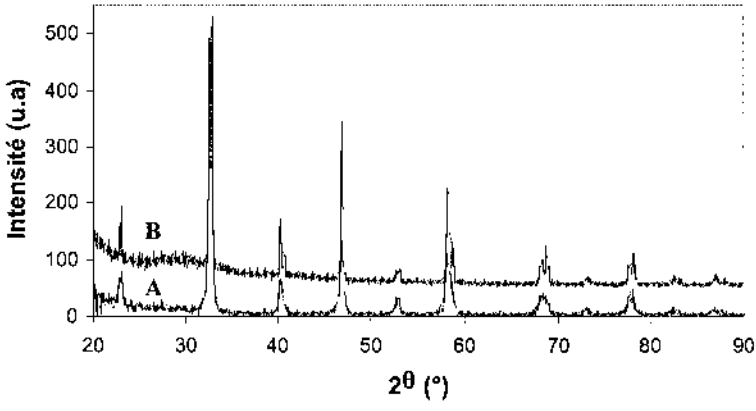


Figure 7 : Comparaison de la poudre synthétisée par voie micro-onde après chauffage traditionnel sous argon (A) et de la poudre obtenue par voie solide (B)

3.2 Analyse chimique élémentaire par EDX

Des analyses EDX sont conduites afin de vérifier si les éléments sont présents en quantité désirée. Elles permettent aussi de comparer les différentes teneurs en chrome, lanthane et strontium avant et après traitement micro-onde mais aussi après chauffage à 800°C dans un four traditionnel sous argon (Tableau 1).

Tableau 1 : Pourcentages atomiques des éléments dans la solution initiale, dans la poudre après synthèse sous champ micro-onde et dans la poudre synthétisée après traitement thermique à 800°C sous argon

Elément	Lanthane	Strontium	Chrome	Ruthénium
% atomique dans la solution initiale	37,5	12,5	49,5	0,5
% atomique après synthèse sous champ micro-onde	37,8	15,7	45,6	0,9
% atomique après chauffage traditionnel sous argon à 800°C de la poudre synthétisée	37,9	12,2	49,2	0,7

Ce tableau montre qu'il n'y a pas d'évolution significative des concentrations en chrome et lanthane, strontium et ruthénium après synthèse et traitement thermique sous argon. La diminution légère du taux de strontium peut être assimilée à une erreur de mesure de l'appareillage car aucune phase parasite de SrO n'est présente sur les diffractogrammes.

Ceci met en avant la parfaite intégration des éléments au sein du solide notamment du ruthénium qui se volatilise facilement sous forme de RuO_2.
Ces résultats prouvent donc que le solide synthétisé est monophasé et présente la formule : $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,99}Ru_{0,01}O_3$.

3.3 Caractérisation morphologique

3.3.1 Etude de la surface spécifique (BET)

Il convient à présent d'étudier sa morphologie afin de vérifier sa nature nanométrique mise en avant lors des analyses par diffraction des rayons X. Pour cela la méthode BET est employée afin de connaître la surface spécifique du solide et de pouvoir ainsi remonter au diamètre des particules élémentaires en utilisant la formule suivante :

$$D = \frac{6}{\rho * S}$$

D : Diamètre en µm
ρ : Masse volumique en $g.cm^{-3}$
S : Surface spécifique en $m^2.g^{-1}$

La surface spécifique a été estimée à 100 $m^2.g^{-1}$ en utilisant l'azote comme gaz adsorbé à une température constante de 77 K. La masse volumique du LSCrRu étant de 6,481 $g.cm^{-3}$ cela donne un diamètre pour les particules élémentaires compris entre 8 et 9 nm. Ceci confirme bien les observations effectuées à partir des DRX.

3.3.2 Répartition granulométrique (PCS)

Afin de vérifier la taille de ces particules élémentaires une étude par spectroscopie de corrélation de photons est réalisée. Après synthèse par voie micro-onde, une infime quantité de poudre est mise en solution aqueuse puis passée dans un bac à ultrasons pendant une demi-heure. Les résultats obtenus (Fig. 8) montrent une répartition granulométrique centrée autour de deux valeurs 180 nm et 400 nm. Le

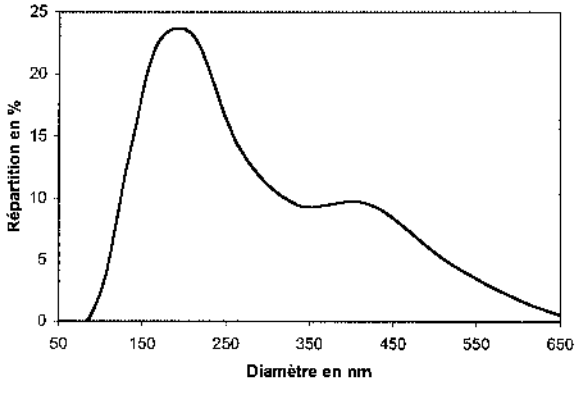


Figure 8 : Répartition granulométrique obtenue par PCS sur la poudre synthétisée par micro-onde

particules de 400 nm sont sans aucun doute constituées de particules de 180 nm qui elles-mêmes sont des agrégats d'éléments de 8-9 nm.
Cette étude met en avant un point important concernant l'état de la poudre au sortir du réacteur micro-onde : elle serait en effet constituée d'agrégats de particules nanométriques très difficiles à briser.

3.3.3 Cliché MEB

Pour apporter des précisions sur la morphologie de la poudre mais aussi pour vérifier la présence des agrégats de 180 et 400 nm, des clichés sont réalisés par microscopie électronique à balayage (Figure 9). Ce cliché fait apparaître des éléments qui ont une taille de l'ordre de la centaine de nanomètres sans mettre en avant les résultats donnés par PCS. Il semble donc que les agrégats de 180 à 400 nm de diamètre forment eux-mêmes des agglomérats faciles à rompre au moyen des ultrasons.

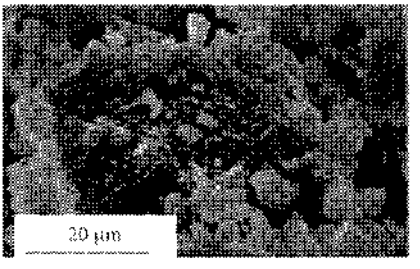


Figure 9 : Cliché réalisé par microscopie électronique à balayage de la poudre après synthèse par voie micro-onde

Il est maintenant possible de donner la morphologie précise de la poudre synthétisée (Fig. 10). Elle se compose de particules élémentaires de 8 à 9 nm mises en évidence par BET, agrégées en éléments plus importants de 180 à 400 nm difficiles à rompre, observées en PCS, qui forment eux-mêmes des agglomérats de plusieurs micromètres de diamètre vus par microscopie électronique à balayage.

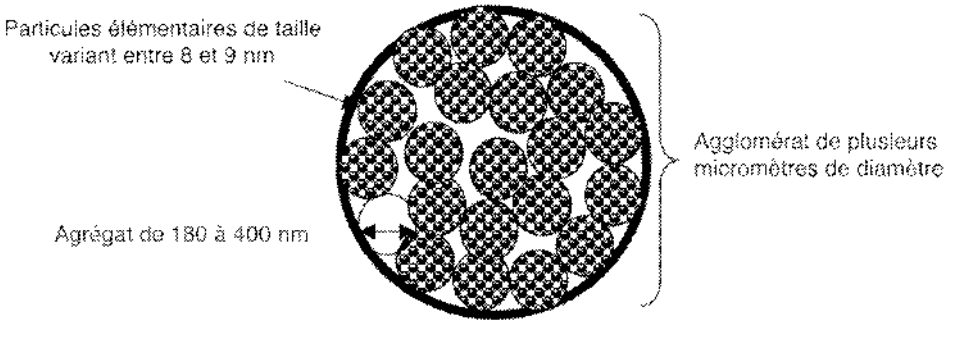


Figure 10 : Morphologie de la poudre synthétisée par voie micro-onde

4. CONCLUSIONS

Ces différentes expériences montrent qu'il est facile d'obtenir un oxyde stable, à structure complexe et de composition voulue en utilisant le chauffage micro-onde avec un temps de synthèse très court (2 minutes).

De plus la morphologie de la poudre, qui développe une surface spécifique de 100 $m^2.g^{-1}$, permet d'envisager son utilisation pour la densification de fritté à plus basse température.

5. REFERENCES

1. A.L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primet, J. Catalyst, **209**, 25-34 (2002)

2. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano, Electrochimica Acta, **48**, 2531-2537 (2003)

3. A.L. Sauvet, J. Fouletier, J. Power Sources, **101**, 259-266 (2001)

4. A.L. Sauvet, J. Fouletier, Electrochimica Acta, **47**, 987-995 (2001)

5. K. Bellon, D. Chaumont, D. Stuerga, J. Mater. Res., **16**, 2619-2622 (2001)

6. E. Michel, D. Stuerga, D. Chaumont, J. Mater. Sci. Let., **20**, 1593-1595 (2001)

7. E. Michel, D. Chaumont, D. Stuerga, J. Colloid Interface Sci., **257**, 258-262 (2003)

Synthesis and characterization of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ thin film from polymeric precursors

Manuel GAUDON[1], Christel LABERTY-ROBERT[1], Florence ANSART[1], Philippe STEVENS[2]

[1]Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie sur les Matériaux
Université Paul Sabatier 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 04, France
ansart@chimie.ups-tlse.fr
[2]EDF, Centre de recherche EIFER, Karlsruhe, Allemagne

ABSTRACT Solid oxide fuel cells (SOFC) are solid electricity energy conversion devices with high efficiency and low pollution. Up to now, the major disadvantage for industrial applications is their cost. A possible route to reduce this cost is to operate at temperatures below 800°C. At those temperatures, in order to keep the same efficiency of such cells, a solution is to decrease electrolyte and cathode thicknesses.

This work is designed to achieve the synthesis of cathode thin films by sol-gel route via polymeric precursors . The global process consists of preparing coating solutions from a modified Pechini process. Precursor films, deposited by dip coating, are then heat treated to eliminate the organic compounds and to synthesize the oxide phase.

The polymeric precursor method presents many advantages, such as the possibility to work in aqueous solutions, and a high stoichiometric control. Moreover, it is a low temperature process with a reduced cost.

In this study, the effect of strontium content has been evaluated on the crystallization and microstructure of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ (LSM) thin films deposited on ZrO_2-8%Y_2O_3 substrates. Several processing parameters for making dense or porous, crack-free films are discussed.

We have shown that polycrystalline, homogeneous, crack-free LSM thin films were successfully prepared by this polymeric precursor method with a mean monolayer thickness of 250 nm. A smooth porous surface was observed by SEM, and rugosimetry analysis revealed a low surface roughness (40 nm). XRD results showed a polycrystalline film with a rhomboedral structure for $0<x<0.3$ and a cubic structure for $x>0.3$.

The multilayers consisted of fine grains, with a film thickness of 650 nm in case of three coatings. The grain size depends on the strontium content and could be as small as 10 nm.

Electrochemical tests carried out on these LSM cathodes for solid oxide fuel cells have given very promising results for a possible industrialization of this process.

KEYWORDS : solid oxide fuel cell, cathode thin film, sol-gel process, lanthane strontium manganite,

1. INTRODUCTION

Solid oxide fuel cells (SOFC) are solid electrical energy conversion devices with high efficiency and low pollution. Up to now, the major disadvantage for industrial applications is their cost. A possible route to reduce this cost is to operate at temperatures below 800°C. At those temperatures, in order to keep the same efficiency of such cells, a solution is to decrease electrolyte and cathode thicknesses. This work is part of ra esearch line on sol-gel processes via polymeric precursor to

achieve the synthesis of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ cathode thin films by sol-gel route. This method has been already successfully used to prepare perovskite oxides [1-4]. The global process consists of preparing coating solutions from a modified Pechini process [5]. Precursor films, deposited by dip coating, are then heat treated to eliminate organic compounds and to synthesize the oxide phase. Multilayer deposits are often necessary to reach a sufficient thickness [6-9].
The polymeric precursor method presents many advantages, such as the possibility to work in aqueous solutions, and a high stoichiometric control. Moreover, it is a low temperature process with a reduced cost. This work was carried out to study the effect of strontium content on the crystallization [10-11] and microstructure of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d}$ (LSM) thin films deposited on ZrO_2-8%Y_2O_3 substrates. Several processing parameters for making homogeneous and crack-free films are discussed.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Gel synthesis

To prepare the polymeric precursor solution, $La(NO_3)_3.6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_3.6H_2O$ were dissolved in a minimum volume of distilled water in an appropriate molar ratio. This solution was then added to a solution containing acetic acid, hexamethyltetramine and acetylacetone [12-13]. The concentration of the transition metal salts in the starting solution was ranging from 0.1 to 0.3 mol L^{-1}. This solution was refluxed at 80°C on a hot plate until a viscosity ranging from 10 to 100cP was reached.

2.2 Deposition method

Polycrystalline ZrO_2-8%Y_2O_3 (YSZ) ceramics were used as substrates. Prior to experiments, the substrate surface was eroded until a roughness of 20 nm and then cleaned with ethanol and dried. Figure 1 shows the average rugosity of the substrate after diamond polishing. In fact, the substrate surface rugosity is a main parameter to obtain crack-free films with a good homogeneity and reproducibility. Furthermore, rugosity is boundto substrate wettability. Daoud and Williams [14] have showed that each liquid could be deposited as thin films on a substrate above a threshold deposition rate. In our study, the substrate wettability was determined to define this minimum withdrawal rate V_m to deposit a film. Different parameters have to be taken into account as we can see on figure 2. The dependence of V_m with surface tension, γ_{LV} [15-16], viscosity, η,and droplet angle, θ_E, determined by micro-camera measurement is given by the following relation:

$$V_m = \gamma_{LV} \times \theta_E^3 / \eta$$

Then, the dip coating technique consisted of a simple immersion of the substrate in the polymeric solution followed by controlled withdrawal at a speed of 1.2 cm/min (this value of V_m is in good agreement with the previous wettability study).

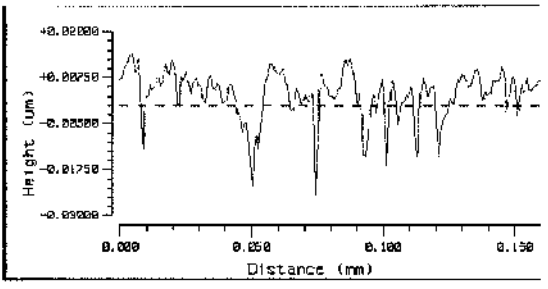


Figure 1: Rugosimetry profile of the substrate

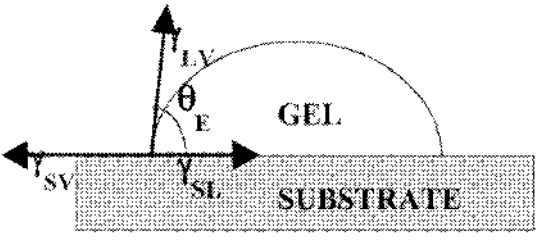


Figure 2: Diagram of the wettability measurement

2.3 Thermal treatment

After deposition, the substrate was heat treated at 1000°C. Dwell temperature of 1000°C was maintained during 2 hrs. and allowed a beginning of particle sintering without reaction between substrate and cathode film. Heating and cooling rates were 100°C/hr. between room temperature and 300°C and between 400°C and 1000°C. Between 300°C and 400°C (area corresponding to organic compound evaporation, which is very exothermic), the heating rate was maintained to 10°C/hr.
Film thickness was controlled by adjusting the number of coatings and each layer was pyrolyzed at an intermediate calcination temperature (400°C or 700°C) before the additional layer was coated.

2.4 Characterization techniques

Several methods have been carried out in order to characterize films. Rugosimetry analyses by interference method were performed and allowed to determine roughness and to measure layer thicknesses by creating a step after mechanical abrasion. The microstructure was observed by Scanning Electron Microscopy (JEOL JSM 6400) coupled with image analyses to quantify film porosity. Viscosity measurements were performed with a Tve-05 Lamy viscometer at 25 °C. These gels were then deposited at room temperature.

The crystallization of the prepared films was studied by X-ray diffraction (XRD) using a grazing incidence. XRD analyses at room temperature were carried out with a Seifert XRD 3003-TT diffractometer equipped with secondary monochromator and using a Cu K_α radiation source ($K_{\alpha 1}$ = 0.15405 nm and $K_{\alpha 2}$ = 0.15455 nm).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Gel properties

The thickness of the films increases when the solution viscosity increases and the dipping speed decreases. For a dipping speed of 1.2 cm/min, the influence of the viscosity of the polymeric precursor on the thickness of the film has been studied. It can be observed that the film thickness exhibits a viscosity dependence. This correlation is presented on figure 3. However, highly viscous solutions (η>60 cP) resulted in inhomogeneous films and crack formation. This seems to suggest that there may be a viscosity maximum threshold beyond which film cracking may be inevitable. But viscosity is not the only factor influencing the film thickness. For a viscosity of the precursor solution of 60 cP and a dipping speed of 1.2 cm/min, the influence of the concentration in transition metal salts on the film thickness has also been studied. No concentration higher than 0.30 mol.L^{-1} was used because of phase formation problem. The correlation between metal salts concentration and thickness can be observed on figure 4. There is a linear variation of the film thickness with the concentration. In our procedure, the viscosity of the precursor solutions used for the deposition of polymeric precursor was optimized at 60 cP and the transition metal concentration in it was 0.30 mol.L^{-1}. With a dipping speed of 1.2 cm/min, a porous and crack-free film can be obtained with a mean thickness of 250 nm for single coating after firing at 1000°C.

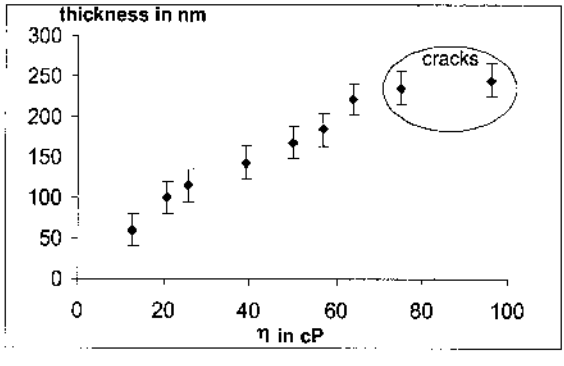


Figure 3: Evolution of film thickness versus viscosity

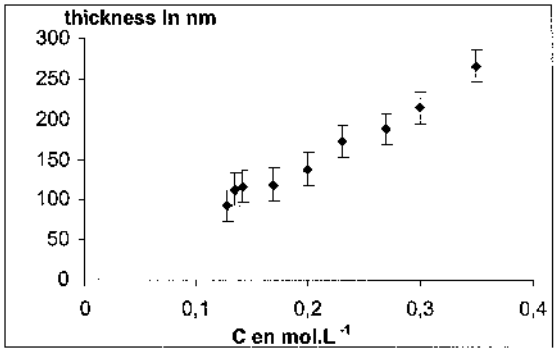


Figure 4: Evolution of film thickness versus salt concentration

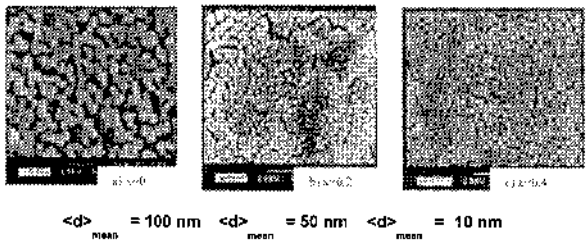


Figure 5: Micrographs of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ films (0.3 mol.L^{-1}, 60 cP)

3.2 Influence of the strontium ratio and of the number of layers

The evolution of the microstructure of the film has been studied as a function of the strontium content. As it can be seen in figure 5, a less porous microstructure is observed for high strontium content. Indeed, the micrograph 5c shows that there is an elimination of pores and formation of well-defined boundary among the small grains. In addition, compared with undoped films, a rearrangement of crystalline domains with decreasing pore size is observed. The grain size showed substantial modification with the strontium content, as well. The grain size of the $LaMnO_3$ film was estimated to be approximately 100 nm and decreased with the strontium content. For x = 0.4, a fine grain structure was observed with grains of the order of 10 nm. However, whatever the strontium content, the film thickness was too low for SOFC applications. Then, thicker films were obtained by multiple coatings with drying and heat treatment after each coating (400°C or 700°C). Figure 6 shows SEM surface images of $LaMnO_3$ thin films annealed at 1000°C for multiple coatings from an initial gel viscosity of 60cP. The film thickness increases with the number of coatings to reach 650 nm for three coatings. Indeed, in well-defined conditions, the thickness of a ceramic film can be increased incrementally by approximately the same amount with successive coatings. But the influence of viscosity must be underlined. Comparing two initial gels (35 cP and 60 cP) used to deposit the same number of layers, a 40% more important thickness was reached with the more viscous gel.

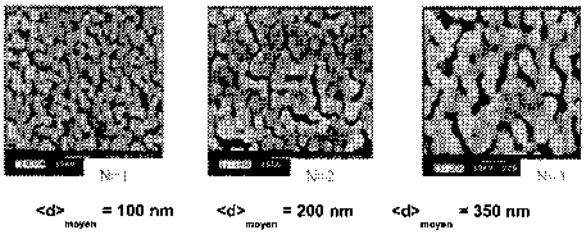


Figure 6: Micrographs of $LaMnO_3$ films for N layers (0.3 mol L^{-1}, 60 cP)

3.3 Structural properties

The XRD pattern of the film has also been studied (Fig. 7). Beside the ZrO_2-8%Y_2O_3 fluorine peaks of the substrates, only the peaks of the LSM phase with the perovskite structure were observed. The XRD patterns also show that the films present no preferential orientation – that is, the films are polycrystalline with a rhomboedral structure for 0<x<0.3 and a cubic structure for x>0.3.
This result is not surprising because the ZrO_2-8%Y_2O_3 substrate presents a different crystal structure and other lattice parameters in relation to LSM and therefore makes epitaxial growth difficult.

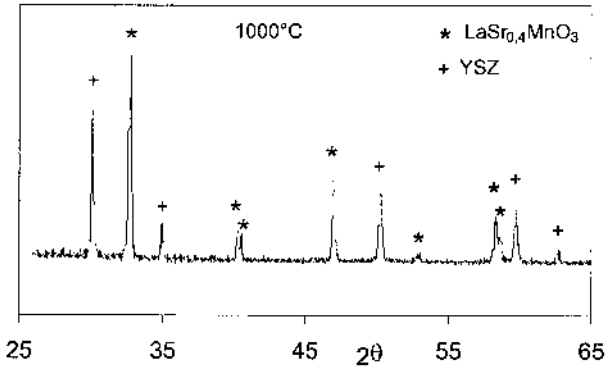


Figure 7: $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3+\delta}$ thin film on YSZ substrate XRD pattern

4. CONCLUSION

The development of solid oxide fuel cells (SOFC) for applications in industry and the consumer market is a multidisciplinary challenge. In the aim of a necessary reduction of cost and improvement of performance, lanthanum strontium doped manganites (LSM) have been prepared by a derived Pechini process sol-gel method.

Polycrystalline, homogeneous, crack-free LSM thin films were successfully prepared by this polymeric precursor method with a mean monolayer thickness of 250 nm. The films were deposited on a ZrO_2-8%Y_2O_3 substrate using the dip-coating method and heat treated at a temperature of 1000°C in air. A smooth porous surface

was observed by SEM, and rugosimetry analysis revealed a low surface roughness (40 nm). XRD results showed a polycrystalline film with a rhomboedral structure for $0<x<0.3$ and a cubic structure for $x>0.3$.
The multilayers consisted of fine grains, with a film thickness of 650 nm in case of three coatings. The grain size depended on the strontium content and could be as small as 10 nm.
The process reported here involves very simple equipment, namely a hot plate and a furnace. Hence it is expected that it can be scaled up for commercial production with a good reproducibility.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Acknowledgements are made to the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME, Mr. A. Mercier) for supporting this research in collaboration with EDF.

6. REFERENCES

1. Anderson H.U., Pennell M.J. and Guha J.P., Adv. Ceram., **21**, 91 (1987)
2. Anterton D.J. and Sale F.R., Powder Metallurgy, **1**, 14 (1979)
3. Liu M. and Wang D., J. Mater. Res., **10**, 12 (1995)
4. Meilin L. and Dongstrong W., J.Mater., **10**, 12 (1995)
5. Pechini, US Patent n°3 330 697, July 11 (1967)
6. Maurin I., Barboux P. and Boilot J.P., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 453 (1997)
7. Chatry M., Henry M., Sanchez C. and Livage J., J. Sol-Gel Science and Technology, **1**, 233 (1994)
8. Chatry M., Henry M. and Livage J., Mater. Res. Bull, **29**(5), 517 (1994)
9. Chen C.C., Nasrallah M.M. and Anderson H.U, Solid State Ionics, **70/71**, 101 (1994)
10. Anderson H.U., Pennell M.J. and Guha J.P., Adv. Ceram., **21**, 91 (1987)
11. Liu M. and Wang D., J. Mater. Sci., **30**, 749 (1995)
12. Maurin I., Barboux P. and Boilot J.P., Key Engineering Materials, **132**, 1357 (1997)
13. Valente I., Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris (1989)
14. Daoud. M., Williams C., éd., La juste argile, Ed de Physique, Les Ulis, 1997
15. Defay R., I. Prigogine, Tension superficielle et adsorption, Desoer, 1951
16. Benhamou M., Tension superficielle, Ed. Unes, Le Muy, 1992

Une expérience de "collaboratoire" : la plate-forme de veille et d'animation du réseau PACo

Mylène LEITZELMAN[1], Nathalie DUPUY[1], Jacky KISTER[1], Daniel CLEMENT[2], Françoise BARBIER[3]

[1]UMR 6171 « Systèmes Chimiques Complexes » case 561, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20
[2]ADEME, 27, rue Louis Vicat , 75737 Paris Cedex 15
[3]CEA BP 6, 92265 Fontenay-aux-Roses Cedex

RESUME : Le réseau national "Piles à Combustibles et Energies Nouvelles" (PACo), créé en 1999, a pour but de favoriser le couplage entre recherche publique et recherche industrielle avec pour objectif de répondre à la demande du monde économique et de participer ainsi à la création et à la croissance d'entreprises. Depuis Septembre 2001 le réseau PACo s'est doté, pour les membres du réseau, d'une plate-forme virtuelle d'animation et de veille qui propose à ses membres inscrits une gazette bimensuelle d'informations, un dossier de veille thématique, un calendrier d'événements majeurs concernant ces technologies innovantes, une base de connaissances avec documents à télécharger, etc.
Le concept de Collaboratoire (contraction des termes collaboration et laboratoire) ou laboratoire sans murs ou encore de laboratoire virtuel, renvoie à plusieurs lieux physiques et à plusieurs environnements virtuels interconnectés. La plate-forme de veille PACo permet l'échange et le partage de connaissances d'une part pour la résolution de problèmes et d'autre part pour l'acquisition de nouvelles connaissances et de nouvelles façons de faire en vue d'établir ou de consolider une pratique professionnelle collectivement mieux réfléchie.

MOTS-CLES : piles à combustibles, collaboratoire, réseau PACo

1. INTRODUCTION

Le réseau national "Piles à Combustibles et Energies Nouvelles" (PACo) est un des réseaux de recherche et d'innovation technologiques dont la création, annoncée par le Premier Ministre lors des Assises de l'Innovation, a été confirmée par le Comité Interministériel de la Recherche Scientifique et Technologique (CIRST) en Juin 1999. Le réseau PACo a pour but de favoriser, dans le domaine des piles à combustible, le couplage entre la recherche publique et la recherche industrielle, l'objectif étant de conduire une recherche pertinente afin de répondre à la demande du monde économique et de participer ainsi à la création et à la croissance d'entreprises.

Sous l'impulsion conjointe de l'ADEME et du CEA, le réseau PACo s'est doté depuis septembre 2001 d'une plate-forme virtuelle d'animation et de veille pour les 650 experts membres du réseau. Cette plate-forme propose à ses membres inscrits une gazette bimensuelle d'informations de veille alimentée par des spécialistes des piles à combustible et de l'hydrogène, un calendrier d'événements majeurs concernant ces technologies innovantes, une base de connaissances avec divers documents à télécharger ainsi qu'une base de liens hypertexte vers des sites de

référence et des modules de communication tels que des forums de discussion, des sondages en ligne, une "newsletter".
Le développement de cette plate-forme est une application directe du concept de Collaboratoire ou laboratoire sans murs ou encore de laboratoire virtuel. Ce néologisme vient de la contraction des termes collaboration et laboratoire scientifique et renvoie à plusieurs lieux physiques et à plusieurs environnements virtuels interconnectés où les membres associés à une communauté étendue de recherche explorent et analysent, localement et virtuellement, des problèmes complexes liés à l'utilisation efficace et réfléchie des technologies de l'information et de la communication à des fins d'apprentissage et d'élaboration de connaissances. La plate-forme de veille PACo permet l'échange et le partage de connaissances d'une part pour la résolution de problèmes et d'autre part pour l'acquisition de nouvelles connaissances et de nouvelles façons de faire en vue d'établir ou de consolider une pratique professionnelle collectivement mieux réfléchie.

2. LA NOTION DE COLLABORATOIRE

Les récents travaux de Jevons [1,2] et Ziman [3] montrent que, de plus en plus, il va être nécessaire au plan régional (comme au plan national) de s'approprier les compétences et savoirs locaux, pour d'une part bénéficier des retombées des travaux universitaires de recherche et d'autre part pour créer une médiation implicite vers la population locale (entreprises et société civile).
Pour reprendre les termes de Michel Callon, "la recherche devient une activité 'totale' et ouvertement 'multidimensionnelle' qui doit contribuer simultanément à la production de connaissances certifiées, de biens collectifs, d'avantages compétitifs, de compétences professionnelles, mais aussi d'une culture et de décisions partagées par le plus grand nombre" [4] (Fig. 1).

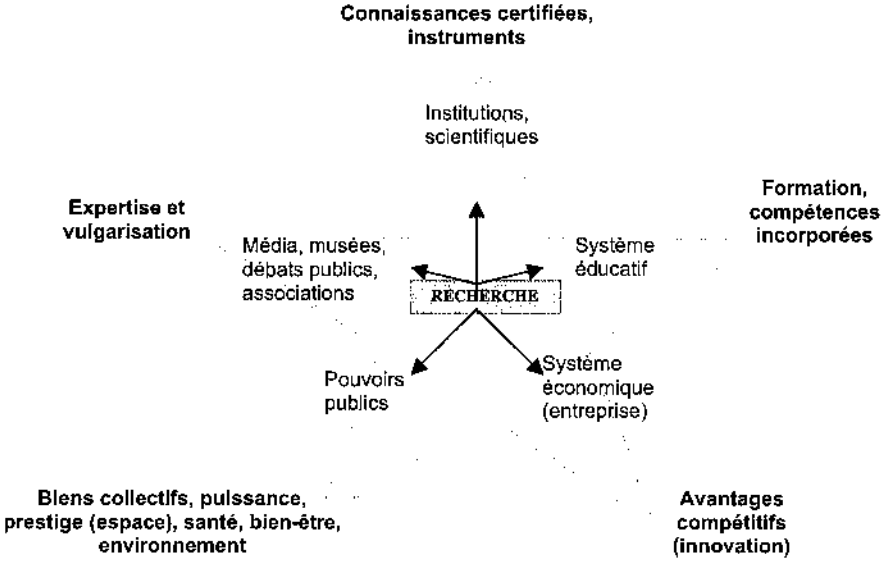


Fig. 1 : La « rose des vents » de la Recherche (Callon)

L'idéal serait que la recherche irrigue les cinq facettes de la société, le monde de la science, le monde de l'éducation, le monde des entreprises, le monde des citoyens et le monde des pouvoirs publics. C'est ce que reprend le schéma de "la rose des vents de la recherche" qui rend compte des relations entre sciences, techniques et sociétés [5].

La mise en place de cette plate-forme de veille pour les 650 experts dans les piles à combustible s'inscrit en droite ligne sur le concept de la Nouvelle Intelligence Economique et Sociale présenté par Henri Dou dans son ouvrage "Veille technologique et compétitivité" [6]. Il s'agit d'utiliser les nouveaux moyens d'informations et de communication pour enrichir une communauté, rendre accessible des informations primaires ou élaborées afin que ses membres puissent créer de la connaissance et par là l'injecter dans la sphère économique.

Nous dépassons en cela la notion même de « Collège invisible » développé par Derek J. De Solla Price [7], décrivant un groupe réduit composé de scientifiques et d'ingénieurs dans un domaine particulier de recherche scientifique et technologique qui utilisent des mécanismes de communication quotidienne pour faire avancer leurs travaux. Nous sommes bien plutôt proche de la notion de Collaboratoire, introduite à l'origine par la "National Science Foundation", faisant "référence à ce renforcement des collèges invisibles par le développement de dispositifs technologiques, dans un contexte politique favorable" [8].

Ce néologisme vient de la contraction des termes collaboration et laboratoire scientifique et "renvoie à plusieurs lieux physiques et à plusieurs environnements virtuels interconnectés où les membres associés à une communauté étendue de recherche explorent et analysent, localement et virtuellement, des problèmes complexes liés à l'utilisation efficace et réfléchie des technologies de l'information et de la communication pour des fins d'apprentissage et d'élaboration de connaissances" (cf. projet TACT de l'université Laval au Québec). Les principes de la notion de collaboratoire sont développés dans l'article d'Anitesh et coll. [9].

2. PRESENTATION DU SITE PORTAIL SUR LES PILES A COMBUSTIBLE PACo

Le réseau PACo a pour but de favoriser, dans le domaine des piles à combustible, le couplage entre la recherche publique et la recherche industrielle, l'objectif étant de conduire une recherche pertinente afin de répondre à la demande du monde économique et de participer ainsi à la création et à la croissance d'entreprises (Fig. 2 : représentation systémique du réseau).

C'est en continuité du travail de thèse financée par l'ADEME de M Leitzelman sur le Système d'Information Environnement développé pour la Ville de Marseille que l'ADEME a construit sa proposition de mettre en place et d'animer une plate-forme virtuelle pour les 650 experts du réseau PACo. Le schéma suivant offre une vue systémique des éléments constitutifs de la plate-forme PACo.

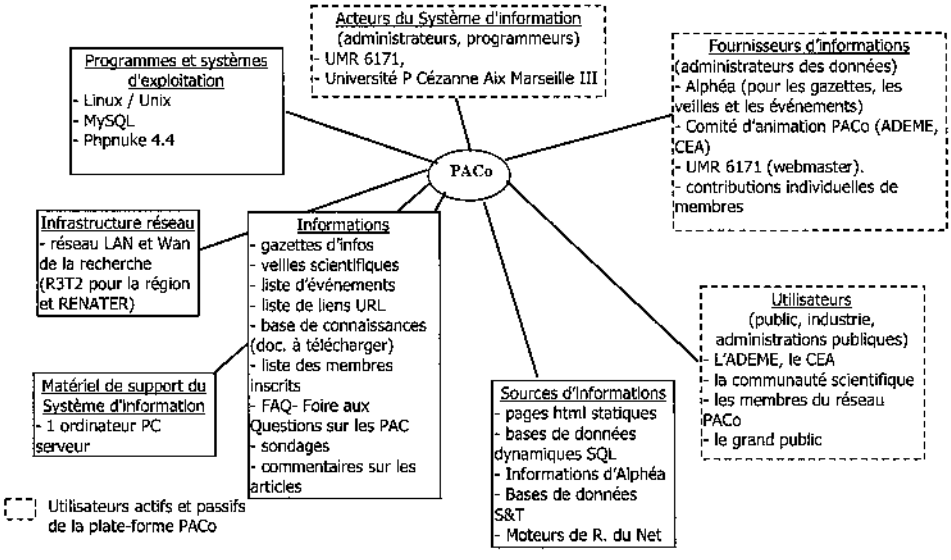


Fig. 2 : Approche systémique des éléments constitutifs de la plate-forme PACo

La plate-forme de veille du Réseau PACo réunit les deux grandes acceptions de la notion de collaboratoire (Fig. 5) :

- celle qui prend la forme d'une Digital Library (ou bibliothèque électronique) visant à mettre des documents indexés, structurés, catégorisés, à disposition sous format électronique [10] :
- celle d'un système facilitant le travail collaboratif en réseau et l'échange de données (Cooperative Work)

La plate-forme offre aux membres du réseau PACo (Fig. 3 page d'accueil) :

- une **gazette bimensuelle** : revue de presse spécialisée d'informations alimentée par des spécialistes de l'hydrogène et des Piles à combustible, l'association Alphea de Forbach,
- un **dossier de veille thématique** régulier sur des articles et de la presse scientifique (réalisé par Alphéa)
- un **calendrier d'événements** : panorama d'événements, colloques, séminaires et réunions sur les piles à combustible et l'hydrogène
- une **base de connaissances** avec divers documents à télécharger ainsi qu'une base de liens hypertexte vers des sites de référence : mise à disposition de connaissances auprès de la communauté des Piles à Combustible
- des moyens de communication divers comme des FAQ, des Forums, la possibilité de poster des commentaires sur chaque article publié, de soumettre une proposition d'article, de lien ou de fichier à télécharger.

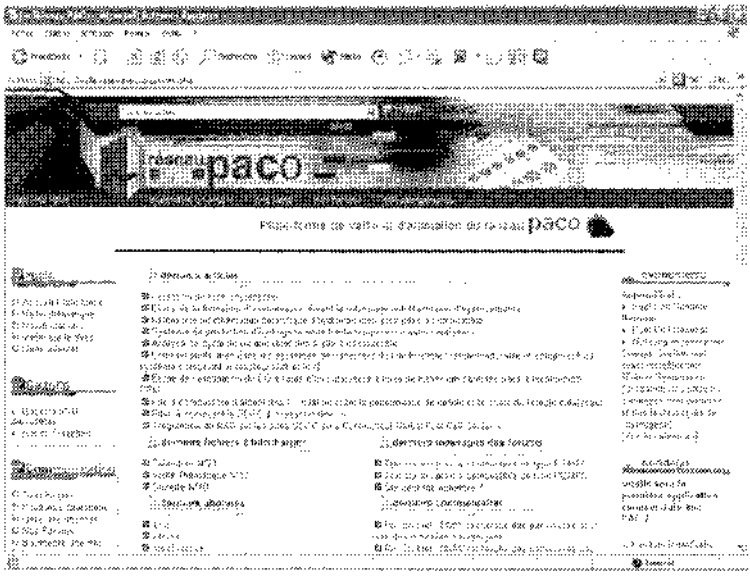


Fig. 3 : Page d'accueil du site de veille du réseau PACo (http://veille.reseaupaco.org)

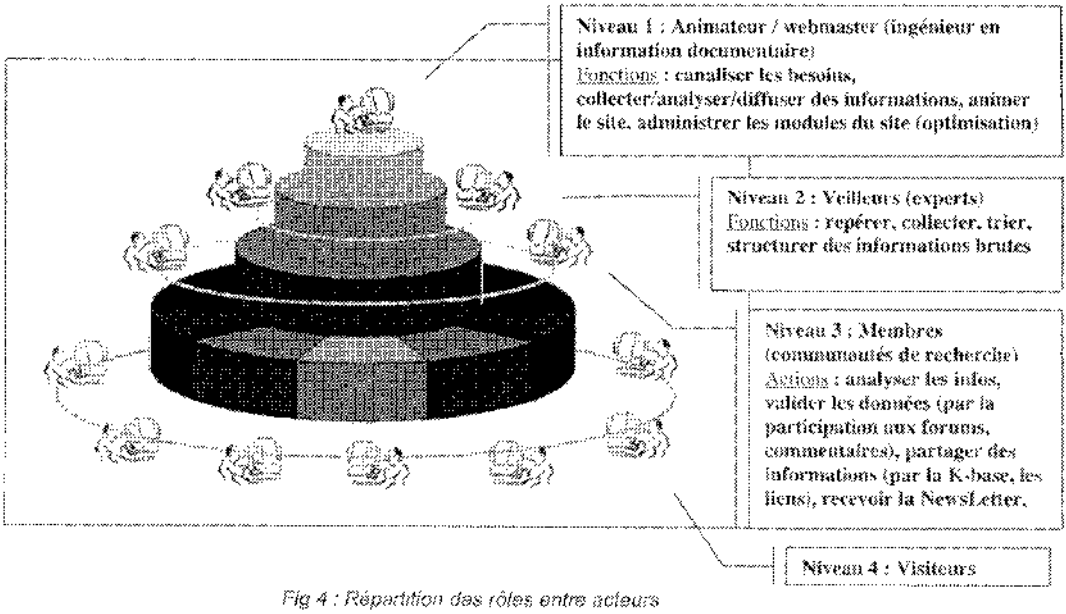


Fig 4 : Répartition des rôles entre acteurs

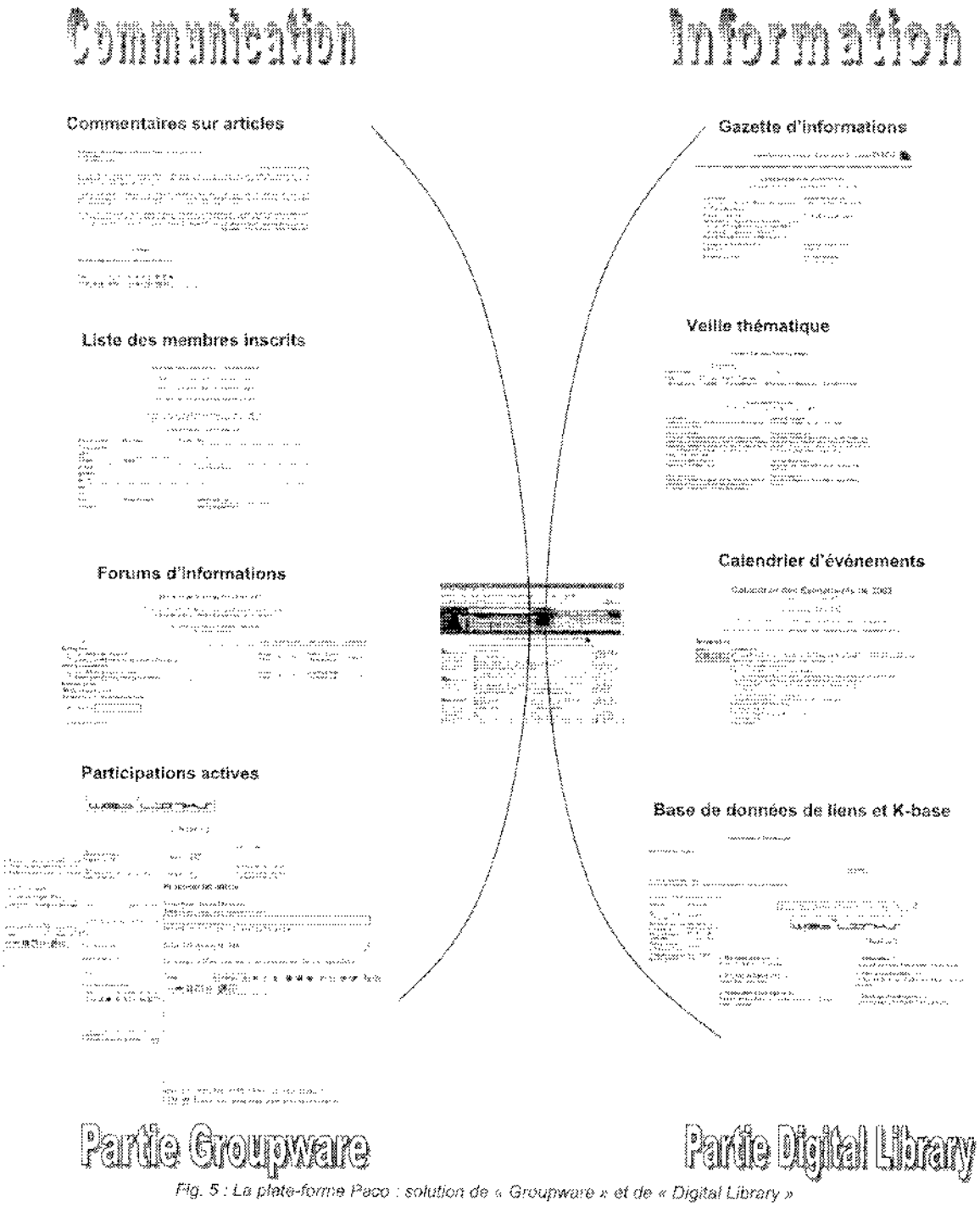


Fig. 5 : La plate-forme Peco : solution de « Groupware » et de « Digital Library »

3. ACCES A DES INFORMATIONS A HAUTE VALEUR AJOUTEE

Le pari de ce site est de proposer aux membres inscrits ou visiteurs anonymes des informations à haute valeur ajoutée dans un environnement électronique facilitant l'interaction avec le lecteur et l'enrichissement du système avec les commentaires des lecteurs.
Chaque article posté propose l'accès à des articles connexes, à l'article le plus lu dans la catégorie où l'article à été posté, les dernières nouvelles de la catégorie et enfin, la possibilité de commenter l'article.

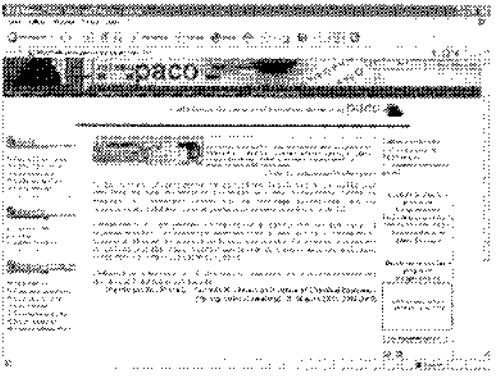


Fig. 6 : Page Extrait d'un article posté sur le site avec son environnement dynamique d'interaction avec les lecteurs

La force du site PACo est d'avoir utilisé une arborescence de thématiques liées aux technologies des piles à combustibles et de l'hydrogène permettant de catégoriser finement les informations postées sur la plate-forme (Fig. 7 et 8). Cette arborescence est composée de huit grands thèmes, découpés eux-mêmes en plusieurs sous thèmes, de ce fait, l'internaute visiteur peut utiliser le thésaurus général pour accéder directement à l'information qu'il cherche.

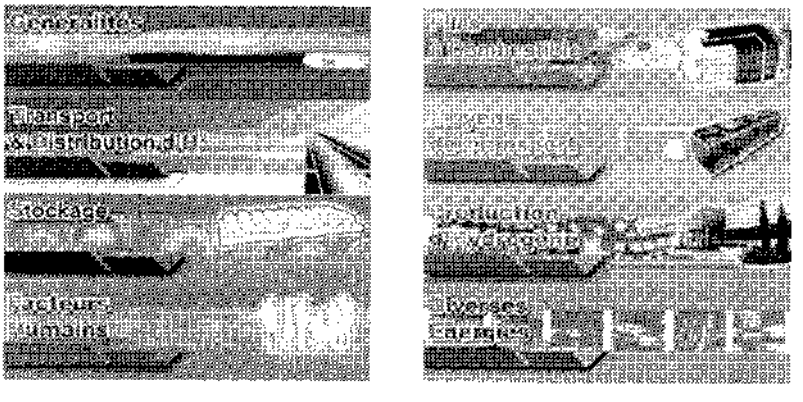


Fig. 7 : Huit grands thèmes de l'arborescence thématique générale de PACo

Sujets Actifs Courants
Cliquez pour voir la liste des articles de ce sujet

Généralités
Aspects économiques, Projets et programmes, Points de vues, Environnement, Autres,

Piles à combustible
Généralités, Applications stationnaires moyenne puissance, Applications stationnaires faible puissance, Applications mobiles, Applications portables, Applications de secours, Applications de secours (Groupes Électrogène), Autres applications, Composants, Périphériques,

Transport et distribution d'H2
Transports, Distribution, Autres,

Diverses énergies
Généralité, Fossiles, Energie et transport, Electricité, Nucléaire, Cogénération Acteurs du Monde énergétique, Utilisation énergétique de l'hydrogène, Energies Renouvelables,

Moyens de transport
Généralités, Voitures, Bus, Deux-roues, Autres,

Production d'hydrogène
Généralités, Vaporéformage, Oxydation partielle, Gazéification, Réformage plasma craquage, Autres techniques de production, Electrolyse, Cycles thermo chimiques, Séparation et purification, Production d'hydrogène liquide, Autres méthodes,

Stockage d'hydrogène
Généralités, stationnaire, mobile, physico-chimique, Autres stockages,

Facteurs humains
Sécurité, Réglementation, Normalisation, Autres facteurs humains,

Fig. 8 : Arborescence thématique générale de PACo

4. IMPORTANCE DES INDICATEURS D'EVALUATION DU CONTENU DU PORTAIL

Il est tout aussi important de disposer d'indicateurs d'évaluation de l'utilisation du contenu de la plate-forme que de poster des informations à valeur ajoutée. La plate-forme possède en natif dans son mode de fonctionnement un système de top des informations. Ce qui permet d'établir par le groupe d'animation du site un point régulier sur la valeur du contenu de PACo.

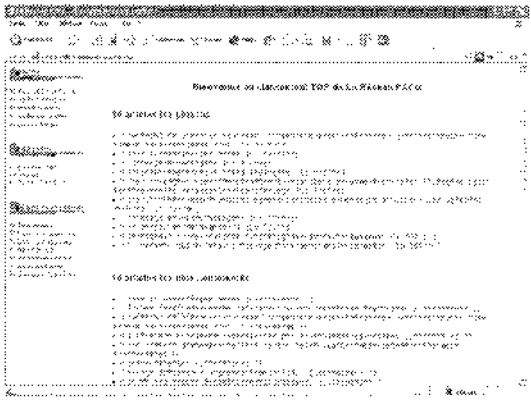


Fig. 9 : Les Top 10 des articles les plus lus, les plus commentés, les rubriques les plus visitées.

Mais ce module ne serait pas complet s'il n'était pas accompagné par un système de surveillance statistique des connexions au site. Nous utilisons le programme Webalizer, analysant les fichiers de *log* du site, c'est-à-dire le fichier gardant trace de tous les visiteurs qui viennent se connecter sur le site (Fig. 10).

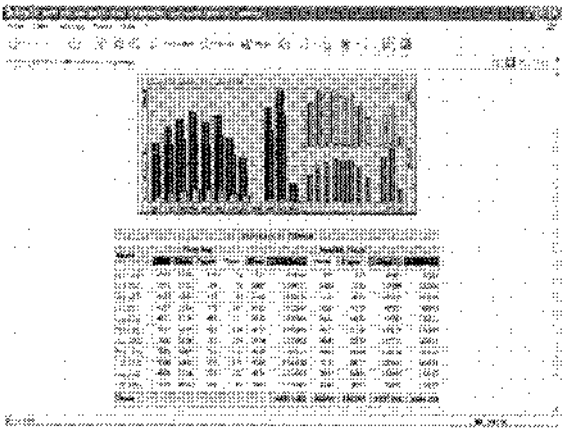


Figure 10 : Présentation des statistiques de connexion au site

L'analyse de ce dernier nous permet d'affirmer que le site PACo est aujourd'hui un site de référence dans son domaine et ne cesse d'accroître son audience auprès des spécialistes.

5. CONCLUSION

La plate-forme de veille PACo en est aujourd'hui à sa troisième année d'existence. L'année 2004 viendra renforcer l'élan déjà engagé pour favoriser les liens entre des communautés scientifiques, institutionnelles et industrielles travaillant sur les technologies des piles à combustible et de l'hydrogène. L'objectif affiché du projet PACo est bien d'élaborer des collaboratoires en ce sens que ces communautés de recherche utilisent la plate-forme pour échanger, stocker, transférer et enrichir des connaissances sur le sujet.

La notion de collaboratoire est également au cœur de l'UMR 6171. En effet, l'organisation de l'UMR 6171 sur plusieurs sites géographiques répartis en pôles d'applications connexes, demande le développement d'outils de veille active permettant le transfert optimisé et enrichi de connaissances innovantes d'un pôle à l'autre, correspondant au véritable dynamisme de la structure. L'UMR 6171 expérimente donc sur les piles à combustible ce qu'elle étend aussi à ses propres domaines d'intérêts. Nous réalisons ainsi ce que prônait déjà W.A. Turner, du CERESI-CNRS, en 1995 [11] : **"l'expérimentation nécessaire pour comprendre le phénomène des collaboratoires suppose la réunion d'une équipe pluridisciplinaire composée de scientifiques, de professionnels de l'information et de concepteurs de systèmes techniques"**.

6. REFERENCES

1. Jevons F. dans The Co-location Assumption and Models of Innovation, Science and Public Policy, **20**, 51-56 (1993)

2. Jevons F. dans Who wins from innovation?, Technology Analysis and Strategic Management, p 399-412, 1993

3. Ziman J. dans A Neural Net Model of Innovation, Science and Public Policy, **18**, 65-67 (1992)

4. Callon M. et coll, dans La gestion stratégique de la recherche et de la technologie, Economica, 1995

5. Leitzelman M. dans Mise en place d'un Système d'Informations stratégiques multicritères facilitant l'intégration des ressources régionales et la prise de décision dans le domaine de l'Environnement. Application à la Ville de Marseille, Thèse doctorale – CRRM Aix Marseille III, Novembre 1998

6. Dou H., dans Veille technologique et compétitivité, Dunod, Paris, 1995

7. Price, Derek J. De Solla, dans Science et suprascience, traduit de l'américain par Geneviève Lévy, Fayard (coll. Le phénomène scientifique), Paris, 1972, 124 p.

8. Chartron G., "Nouveaux modèles pour la communication scientifique ? ", 19-20 Novembre 1997, ENSSIB, URFIST de Paris /Ecole Nationale des Chartes

9. Anitesh B, Ramnath C., Whinston A.B. dans Creating a Collaboratory in Cyberspace: Theoretical Foundation and an Implementation, Center For Research in Electronic Commerce, Université d'Austin, Texas, 1996

10. Schatz, B. R. dans Information Retrieval in Digital Libraries : Bringing Search to the Net, Science, **275**, 327-333 (1997)

11. Turner, W.A.. dans Les professionnels de l'information auront-ils une place dans les collaboratoires de la recherche ?, Solaris, Paris, 1995

Dispersions aqueuses des particules de silice couvertes avec la fraction polaire d'une huile minérale

Amane JADA et Abdelouahed AIT CHAOU

Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, ICSI-CNRS, Université de Haute Alsace,
15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France.
A.Jada@univ-mulhouse.fr

RESUME : Des particules de silice ayant différentes surfaces spécifiques ont été utilisées pour extraire la fraction polaire d'une huile minérale (fraction insoluble dans un hydrocarbure aliphatique). Cependant, l'adsorption de cette fraction modifie la composition et les propriétés de surface du solide. Par ailleurs, l'examen des particules de silice par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par microélectrophorèse, lorsqu'elles sont dispersées en milieu aqueux, a permis de déterminer la structure de la fraction polaire. Celle-ci est composée de chaînes alkyle, de groupes acides de type phénolique et carboxylique et ressemble aux asphaltènes.

MOTS-CLES : silice, adsorption, huile minérale, asphaltène, dispersion aqueuse

1. INTRODUCTION

Les huiles minérales utilisées dans les transformateurs électriques de puissance ont pour rôle principal le refroidissement de l'ensemble des parties actives du transformateur [1,2]. Ces huiles sont obtenues par distillation fractionnée du pétrole [3-5]. Le produit issu de la distillation est ensuite raffiné. Le processus de raffinage consiste à rendre l'huile essentiellement paraffinique. Ainsi les constituants polaires (résines et asphaltènes), aromatiques et naphténiques du produit issu de la distillation fractionnée sont éliminés généralement par deux méthodes : extraction par un solvant et/ou chromatographie sur gel de silice ou d'alumine. L'huile minérale doit être parfaitement isolante pour éviter l'endommagement du transformateur. En conséquence, la présence de particules résiduelles, telles que les asphaltènes, dispersées dans l'huile peut rendre celle-ci moins isolante et altérer ainsi le bon fonctionnement du transformateur. Ces asphaltènes peuvent résulter du vieillissement et/ou de l'oxydation de l'huile minérale dans le transformateur. Ils sont présents en très faibles quantités et constituent la fraction la plus aromatique et polaire de l'huile minérale. Leurs teneurs et structures dépendent en outre de la nature de l'huile et/ou du brut dont ils sont issus. Il convient donc de mettre au point un procédé de formulation qui consiste à extraire ces particules en vue de recycler l'huile minérale.

Dans ce travail nous proposons une méthode de formulation basée sur les propriétés polaires et adsorbantes de la silice. Le choix de la silice comme support adsorbant est lié à la présence à sa surface de groupements hydroxyle (OH) qui déterminent, pour une part importante, sa réactivité chimique et un certain nombre de ses propriétés physiques [6]. Ces groupements polaires seront ainsi le siège des différentes interactions à l'interface silice–particules polaires de l'huile minérale. En

plus l'utilisation de la silice permet non seulement l'extraction des particules de l'huile minérale mais aussi la détermination de leur structure chimique.

2. ASPHALTENES

Les asphaltènes sont polaires, insolubles dans les alcanes, et sont dispersés dans l'huile sous forme de micelles ou particules colloïdales. Ces particules sont aussi stabilisées par des résines qui constituent la couronne de solvatation, et le fluide de solvatation est constitué des huiles aromatique et aliphatique. Les asphaltènes ont un rapport atomique carbone sur hydrogène élevé (proche de 1) et une forte teneur en hétéroatomes (N, S, O) et en métaux (V, Ni). Cette composition leur confère une plus grande polarité. Des travaux [7-11] ont montré que les asphaltènes sont constitués d'une structure aliphatique avec des longueurs de chaînes supérieures à quatre atomes de carbone et de systèmes polyaromatiques hautement conjugués (Fig. 1). L'atome d'oxygène se trouve à la périphérie des cycles aromatiques, principalement sous forme phénolique ou dans la partie aliphatique sous forme ester ou lactone. Il a été également identifié sous forme d'acide carboxylique. Les fonctions acide des asphaltènes sont classées en trois types [12] :

- les acides carboxyliques ($pK_a \leq 4$)
- les acides phénoliques ($4 < pK_a < 9$)
- les acides indoliques ($9 < pK_a < 12$).

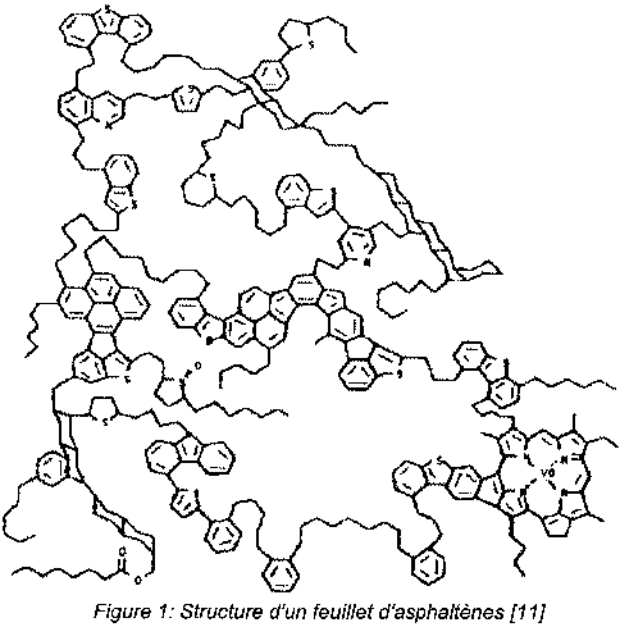


Figure 1: Structure d'un feuillet d'asphaltènes [11]

Les propriétés de surface des asphaltènes, notamment leur activité émulsifiante des mélanges eau-huile dépendent de la teneur et de la nature des différentes fonctions

acido-basiques présentes à leur surface [13]. Ainsi, il a été montré, qu'en dessous de pH 10, on a des émulsions eau dans huile stabilisées par des fonctions carboxyliques entre pH 4 et pH 10. Lorsque le pH atteint 10, l'ionisation des acides faibles provoque une inversion de l'émulsion qui devient une émulsion huile dans eau. Ce mécanisme révèle la présence de paires d'ions dans les asphaltènes, qu'on appelle "surfactifs naturels du pétrole".

3. SILICES

Deux types de silice ayant des morphologies, tailles et surfaces spécifiques différentes ont été utilisés : une silice microporeuse (silice 60) et quatre silices pyrogéniques (S5, S9, S13, N20).

Silice 60

La silice 60 microporeuse se présente sous la forme d'une poudre où le diamètre de la particule (agglomérat d'agrégats) varie entre 40 à 60 µm. Les agrégats résultent de l'arrangement de particules secondaires, elles-mêmes constituées de particules primaires de rayon voisin de 1 à 2 nm. Différentes techniques [14] ont mis en évidence la morphologie des agrégats. Par ailleurs la classification IUPAC [15] définit les micropores comme étant les pores de taille inférieure à 2 nm et les macropores comme ceux de taille supérieure à 50 nm, les mésopores ayant des tailles intermédiaires.

Silices pyrogéniques

Les silices pyrogéniques S5 à N20 utilisées dans ce travail sont obtenues à haute température par hydrolyse en phase vapeur de tétrachlorure de silicium. La taille moyenne de la particule élémentaire des silices pyrogéniques est de l'ordre de 20 nm, la teneur en SiOH est de 100%.
Ces silices sont peu denses (poudre extrêmement légère de masse volumique de l'ordre de 20 à 50 g/L, densité superficielle en groupements silanol de l'ordre de 1,83 OH/nm^2) et se présentent sous la forme d'agrégats très ouverts de très petites particules primaires collées les unes aux autres pour former des chaînes plus ou moins étendues et ramifiées. Il a longtemps été admis, notamment par Ulrich [6], que les particules primaires étaient non poreuses et planes à l'échelle moléculaire, à cause de la concordance satisfaisante, existant entre la surface spécifique calculée à partir des dimensions mesurées par microscopie électronique et la surface déterminée par adsorption d'azote (BET, l'azote mesure la surface totale y compris les micropores). Cependant des travaux [16] ont montré que seules les silices pyrogéniques de surface spécifique inférieure ou égale à 200 m^2/g peuvent être considérées comme planes à l'échelle moléculaire.
La chimie de surface des silices est dominée par la présence des groupes silanol, Si-OH, qui sont de loin les plus réactifs et qui peuvent être engagés dans de nombreuses réactions. On trouve donc à la surface de la silice essentiellement quatre types de groupements chimiques (Fig. 2).
Le type de silice, la surface spécifique et la taille des particules à pH > 8, sont regroupés dans le tableau 1.

Nous avons par ailleurs utilisé deux huiles minérales : une huile neuve (NO) et une huile usée (UO2) ayant été utilisée dans un transformateur de puissance.

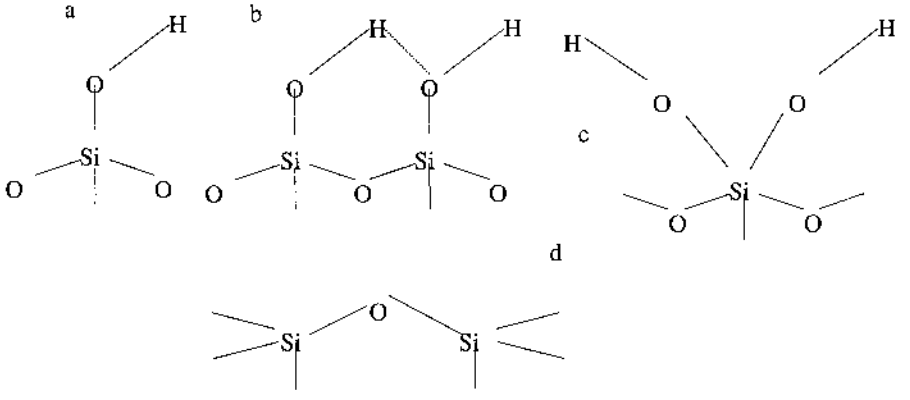


Figure 2 : Groupes fonctionnels présents à la surface de la silice:(a) groupes silanols isolés; (b) groupes silanols vicinaux; (c) groupes silanol géminaux; (d) ponts siloxane

Tableau 1 : Surface spécifique et taille des particules dans l'eau des différentes silices

Type de silice	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre de la particule de silice dans l'eau à pH > 8 (nm)
Silice 60	480-540	$40\ 10^3$-$60\ 10^3$
Silice S5	49	500
Silice S9	96	291
Silice S13	128	278
Silice N20	200	207

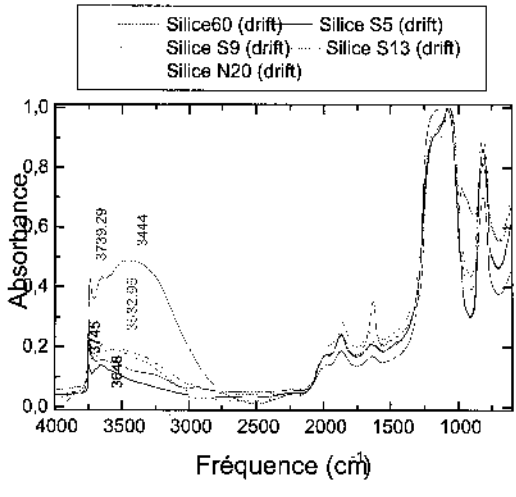
4. DISPERSION DE LA SILICE DANS L'HUILE MINERALE ET EXTRACTION DE LA FRACTION POLAIRE DE L'HUILE

Un volume de l'huile minérale dont on cherche à extraire la fraction polaire est mis en contact avec une quantité connue de la silice. Le mélange résultant est laissé au repos pendant quelques jours de manière à atteindre l'équilibre de l'adsorption. On sépare ensuite par décantation le surnageant et la fraction solide. Celle-ci est ensuite lavée avec de l'hexane ou de l'heptane jusqu'à l'apparition d'une phase surnageante claire indiquant l'élimination totale des fractions moins polaires, aromatique et aliphatique, du support solide. A ce stade, seule la fraction de l'huile insoluble dans le solvant de lavage doit rester adsorbée sur le solide. Avant de procéder à son analyse, le solide couvert de la fraction polaire est préalablement séché à 110°C

dans l'étuve pour éliminer les traces résiduelles du solvant de lavage. Pour l'analyse de la fraction polaire sans support solide, nous avons utilisé l'éthanol comme solvant d'extraction. Celui-ci est ensuite éliminé par passage de l'échantillon à l'évaporateur rotatif. Enfin la teneur de la fraction polaire de chaque huile a été déterminée par pesée de l'extrait sec.

5. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER DES SILICES NUES ET COUVERTES PAR LA FRACTION POLAIRE DE L'HUILE MINERALE

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permet une meilleure connaissance de la chimie de surface des composés inorganiques ou organiques comme la silice [17]. L'un des avantages de cette technique réside dans sa sensibilité à la présence d'eau ou d'autres composés chimiques adsorbés à la surface du solide. Les silices pyrogéniques S5, S9, S13 et N20 utilisées dans ce travail sont non poreuses [16] et la moindre quantité d'eau adsorbée à leur surface peut être évacuée à 20°C [18]. Avant de commencer l'étude de l'adsorption de la fraction polaire de l'huile, nous avons caractérisé les différentes silices utilisées par spectroscopie IR (Fig. 3).
Tous les spectres sont normalisés par rapport au pic principal du réseau de la silice situé vers 1050-1080 cm^{-1}. Le domaine du spectre qui s'étend de 600 à 2000 cm^{-1} correspond aux pics du réseau de la silice et le domaine qui s'étend de 2500 à 4000 cm^{-1}, et qui nous intéresse dans cette étude, correspond aux groupements de surface de la silice.



Figu re3 : Spectres infrarouges des silices nues

Comme on peut l'observer (Fig. 3), les spectres des différentes silices pyrogéniques et de la silice 60 présentent une bande étroite vers 3750 cm^{-1} qui est attribuée aux groupements silanol isolés, tandis que les autres groupements silanol liés par liaison hydrogène se trouvent dans un massif sans structure fine s'étendant de 3000 à 3750

cm^{-1}. Ce massif est centré autour de 3444 cm^{-1} pour la silice 60 et autour de 3660 à 3533 cm^{-1} dans le cas des silices pyrogéniques S5, S9, N20 et S13.
Comme on peut le remarquer (Fig. 3), des différences importantes en masse et en surface existent entre la silice 60 microporeuse et les silices pyrogéniques non poreuses. Qualitativement, on peut noter que la teneur en groupes de surface OH, les silanols libres, est plus élevée dans le cas des silices pyrogéniques et augmente avec la surface spécifique de ces dernières. D'un autre côté, la teneur en groupes de surface OH associés est plus élevée dans le cas de la silice 60 comparée aux pyrogéniques.
En résumé, comme il est bien connu dans la littérature [16], la silice 60 présente une hétérogénéité ou rugosité de surface, ce qui n'est pas le cas des silices pyrogéniques. Ces différences structurales entre les deux types de silice ont des conséquences importantes sur les propriétés d'adsorption des huiles et sur les charges de surface. A titre d'exemples, les spectres infrarouges obtenus pour les silices 60 et N20 nues et couvertes avec les fractions polaires des huiles NO et UO2, sont représentés, respectivement, sur les figures 4 et 5.
On peut remarquer des différences intéressantes entre les silices nues et couvertes. Tout d'abord quelle que soit l'huile utilisée, on observe l'apparition de pics entre 2750 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} et entre 1300 cm^{-1} et 1500 cm^{-1}, avec une faible intensité pour l'huile NO.

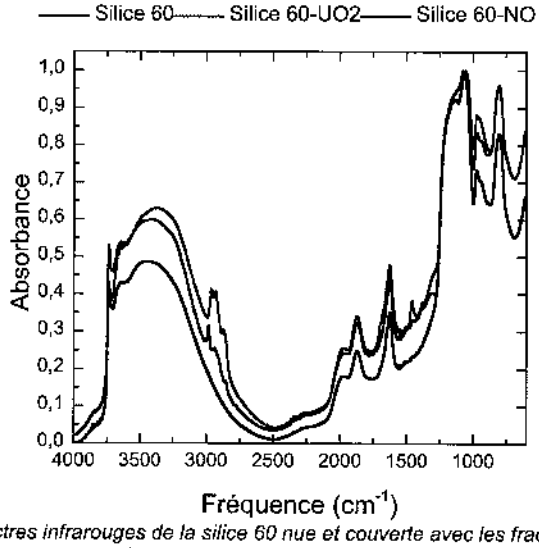


Figure 4 : Spectres infrarouges de la silice 60 nue et couverte avec les fractions polaires des différentes huiles minérales

Un deuxième effet qui est observé concerne la variation de l'intensité du pic des silanols libres (raie fine vers 3745 cm^{-1}), qui diminue fortement lors de l'adsorption de la fraction polaire sur la silice pyrogénique N20, alors que l'on observe une faible diminution dans le cas de la silice microporeuse 60.

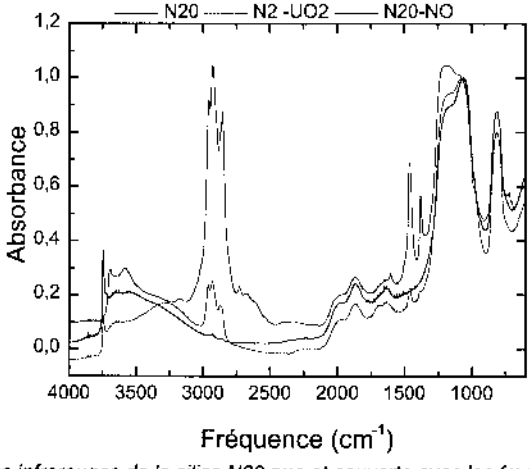


Fig. 5 Spectres infrarouges de la silice N20 nue et couverte avec les fractions polaires des différentes huiles minérales

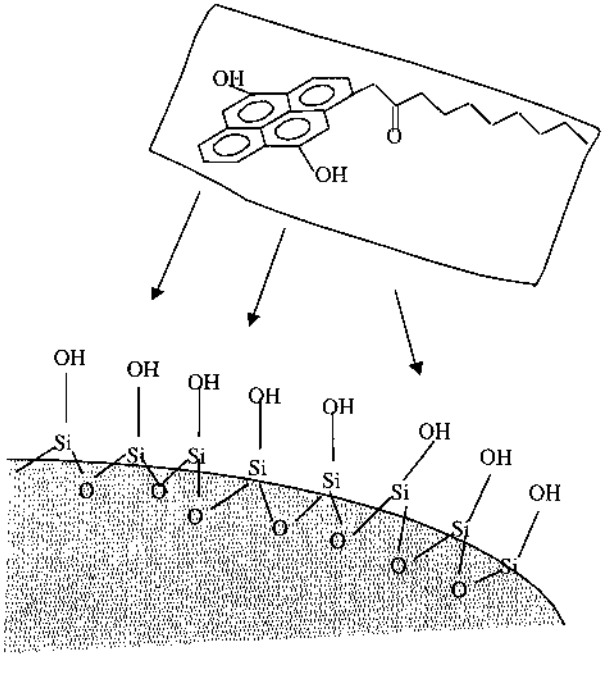


Fig 6 : Adsorption de la fraction polaire de l'huile sur la surface de la silice pyrogénique

silanol libres sont facilement accessibles. Dans le cas de la silice 60 les groupes OH sont situés dans les micropores et rendent l'accès plus difficile à la fraction polaire de l'huile. Ces différences de structure se traduisent par une diminution très importante de l'intensité du pic des silanols libres des silices pyrogéniques, comparée à la silice 60 (Fig. 4 et 5). Les figures 6 et 7 illustrent les différences de structure et d'interaction avec la fraction polaire de l'huile minérale.

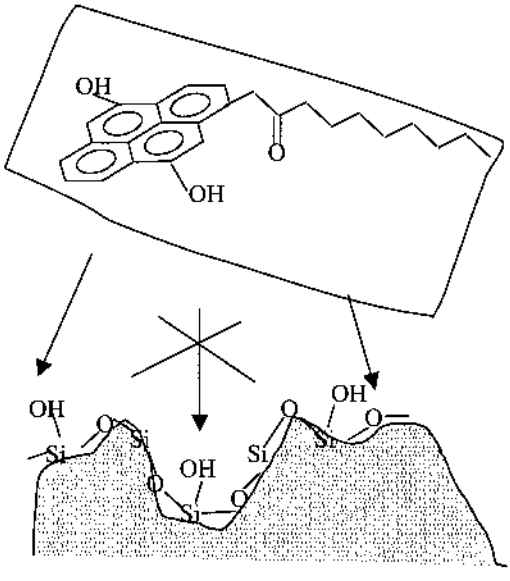


Figure 7 : Inaccessibilité de la fraction polaire de l'huile au micropore de la surface de la silice microporeuse Si60

Les attributions des différents pics ou épaulements apparaissant sur l'ensemble des spectres infrarouges sont représentées dans le tableau 2 et montrent que la fraction polaire de l'huile usée UO2 contient des groupes phénoliques associés par liaison hydrogène, des groupes carboxyliques, des noyaux aromatiques et des chaînes aliphatiques. Ces groupes correspondent à ceux que l'on rencontre généralement dans les asphaltènes. Cependant la fraction polaire extraite de l'huile usée UO2 semble être plus riche en groupements phénoliques (3274 cm^{-1}), carboxyliques (1706 cm^{-1}) et aromatiques (1600 cm^{-1}), comparée à la fraction extraite de l'huile neuve NO. Ces différences, comme nous le verrons par la suite, auront des conséquences importantes sur les propriétés électriques et le comportement colloïdal des deux fractions.

Tableau 2 : Attributions des différentes fréquences observées par infrarouge pour les fractions polaires des huiles minérales UO2 et NO extraites par les silices

Fréquence cm^{-1}	Type pic ou épaulement	Attribution
744.4	pic	liaison C-H dans noyau aromatique monosubstituée ou disubstituée
1014.37	pic	déformation C-H aromatique
1377.4	pic	déformation C-H dans CH_3 et CH_2
1455.99	pic	déformation C-H dans CH_3 et CH_2
1600.63	pic	liaison C=C aromatique ou alcène
1706.7	pic	élongation de C=O carbonyle de l'acide carboxylique
2856.4	pic	élongation C-H aliphatique
2921.8	pic	élongation C-H aromatique
2947	pic	élongation C-H dans les groupes méthyles
3080	épaulement	élongation de C-H aromatique
3100-3500	large bande	élongation O-H dans acide carboxylique ou phénol (liaison hydrogène)

6. DISPERSION DANS L'EAU DES SILICES NUES ET COUVERTES PAR LA FRACTION POLAIRE, DETERMINATION PAR MICROELECTROPHORESE DE LEUR CHARGE DE SURFACE

Les charges de surface de la silice dispersée dans l'eau résultent de l'ionisation des groupes fonctionnels (silanols isolés, vicinaux, géminés ou pont siloxane) présents à sa surface. Les ions H^+ et OH^- sont les ions déterminants le potentiel, c'est-à-dire capables d'interagir spécifiquement avec la surface de la silice, le point isoélectrique de la silice étant voisin de pH 2.
A titre d'exemple, la figure 8 indique les variations du potentiel zêta en fonction du pH pour la silice 60 couverte avec les différentes fractions polaires des huiles minérales UO2 et NO. Les résultats de la silice nue sont également représentés à titre de comparaison.
Les résultats obtenus montrent une bonne corrélation entre la nature des groupes de surface de la fraction polaire déterminée par infrarouge et l'ionisation de ces groupes en milieu aqueux. En effet l'augmentation de l'amplitude du potentiel zêta de la silice couverte avec la fraction polaire de l'huile UO2 résulte de la présence dans celle-ci des groupes carboxyliques et phénoliques qui s'ionisent aux pH basiques. En revanche, la fraction polaire de l'huile neuve NO peu riche en groupes carboxyliques et phénoliques ne s'adsorbe pas fortement sur la silice et n'affecte donc pas la charge de surface de celle-ci. La faible diminution de l'amplitude du potentiel zêta observée sur la silice 60 couverte avec la fraction polaire de l'huile NO peut résulter de la faible adsorption des chaînes alkyle de l'huile. Les résultats obtenus par infrarouge ont indiqué qu'à la surface de la silice couverte avec la fraction polaire de l'huile UO2, il y a présence surtout de groupements phénoliques associés. D'un autre côté, l'analyse i nfrarouge de cette fraction extraite de la silice a aussi indiqué la

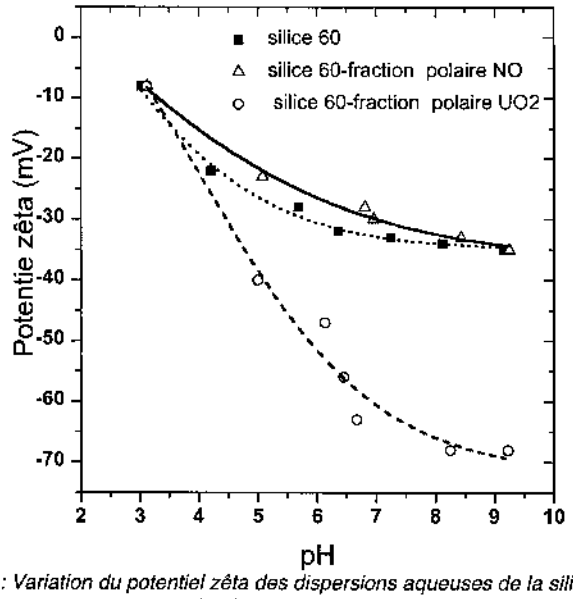


Fig. 8 : Variation du potentiel zêta des dispersions aqueuses de la silice 60, nue et couverte avec les fractions polaires des huiles minérales

présence de groupes carboxyliques et de noyaux aromatiques. Il est par conséquent possible que les groupements aromatiques de cette fraction réagissent en priorité avec les groupes silanol de la silice alors que les groupes phénoliques et carboxyliques restent exposés du côté de l'eau. Ainsi, en augmentant le pH au-delà de 4 ($pK_a > 4$), ces groupes s'ionisent et apportent une charge supplémentaire négative au substrat silice-UO2, ce qui explique ainsi l'augmentation de l'amplitude du potentiel zêta (Fig. 8).

7. CONCLUSION

La présence de particules colloïdales dans les huiles minérales issues de la distillation fractionnée du pétrole peut affecter leurs propriétés d'isolation et de lubrification. Un procédé de formulation décrit dans ce travail et basé sur l'utilisation de la silice comme support adsorbant permet de pallier ce problème. En effet l'utilisation de différentes silices ayant des structures et des surfaces spécifiques différentes a permis d'extraire les fractions polaires d'une huile minérale usée et d'une huile neuve. Les résultats montrent que la fraction polaire est de même structure que les asphaltènes. Cependant sa composition en groupes fonctionnels acides est plus importante dans l'huile usée comparée à l'huile neuve. L'augmentation de la teneur en groupes acides d'une huile neuve à une huile usée résulte de l'oxydation et/ou du vieillissement de l'huile minérale. Pour caractériser les différentes silices nues et couvertes avec la fraction polaire de l'huile, deux techniques : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la microélectrophorèse, ont été utilisées. Ainsi une corrélation a été établie entre ces techniques, et il a été montré que la fraction polaire contient des groupes acides

(types acides phénolique et carboxylique) qui lui permettent de se disperser en milieu aqueux.

8. REMERCIEMENTS

Cette étude a été financée par la société Électricité de France. Les auteurs remercient particulièrement le Dr Y. Bertrand (EDF France), et le Dr O. Moreau (EDF France) pour leurs discussions.

9. REFERENCES

1. Fabre M. G., Revue générale de l'électricité., **66**(1), 117-126 (1957)

2. Touchard G., Grimaud P. O., Romat H. et Moreau O., IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation., **1**(4), 728-733 (1994)

3. Jada A., Ait Chaou A., Bertrand Y. et Moreau O., Fuel., **81**(9), 1227-1232 (2002)

4 . Ait Chaou A., Diplôme d'Etudes Approfondies, UHA, Mulhouse, France, Juin 2001

5. Jada A. et Ait Chaou A., Fuel., **81**(13), 1669-1678 (2002)

6. Ulrich G. D., Milnes B. A. et Subramania N. S., Combustion Sci. Technol., **14**, 243-249 (1976)

7. Waldo G. S., Mullins O. C., Penner-Hahn J. E. et Cramer S. P., Fuel., **71**(1), 53-57 (1992)

8. Ignasiak T, Strausz O. P. et Montgomery D. S., Fuel., **56**(4), 359-365 (1997)

9. Moschopedis S. E. et Speight J. G., Fuel., **55**(4), 334-336 (1976)

10. Christy A. A., Dahl B. et Kvalheim O. M., Fuel., **68**(4), pp 430-435 (1989)

11. Strausz O. P., Mojelsky T. W. et Lown E. M., Fuel., **71**(12), 1355-1363 (1992)

12. Dutta P. K. et Holland R. J., Fuel., **63**(2), 197-201 (1984)

13. Acevedo S., Escobar G., Guttierez L. et Rivas H., Fuel., **71**(6), 619-623 (1992)

14. Brun M., Lallemand, A., Quinson J. F. et Eyraud C., Thermochim. Acta., **21**(1), 59-88 (1977)

15. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Eeverett D. H., Haynes J. H., Pernicone N., Ramsy, J. D. F., Sing K. S. W. et Unger K.K., IUPAC Recommendations for the Characterization of Porous Solids, Pure Appl. Chem., **66**(8), 1739-1758 (1994)

16. Khalfi A., Thèse, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France., 26 Mai 1998

17. Hair M. L., Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker, N. Y., 1967

18. Morrow B. A. et Lang S. J., J. Phys.Chem., **98**(50), 13319-13332 (1994)

Index des sujets

(Les n^{os} de pages renvoient uniquement aux débuts des articles)

A
Adsorption, 35, 158
Aérosol, 101
Agent tensio-actif, 35, 57, 69, 101
Agrégat de particules, 78, 132, 158
Airbag, 84
Aluminium pulvérulent, 84
Ammonium (perchlorate), 84
Ariane 5, 84
Asphaltène, 158
Automobile, 45, 57, 84

B
BET, 78, 132
Bitume, 5
Bivis (technologie), 84
Booster, 84
Borate de monoéthanolamine, 69
Boues de forage, 101
Brut extra-lourd, 5

C
Carburant Diesel, 45
Catalyseur d'oxydation, 45
Cavitation acoustique, 101
Céramique, 120
Cérium (oxydes), 45
Chromite de La-Sr, 132
Ciment (coulis), 26
Collaboratoire, 148
Combustion, 78, 84
Conductivité électrique, 69

D
Dépollution, 45
Diagramme de phases, 69
Diesel (carburant), 45
Dispersion (ex. colloïdale), 45, 69, 78, 101, 158

E
Elastomère, 84
Emulsification, 5, 101
- spontanée, 69
Emulsion
- combustible, 5
- eau dans l'huile, 5, 101
- granulométrie, 101
- huile dans l'eau, 5, 69, 101
- mélange, 5
- nano-, 69
- PIT, 5
- rupture, 5
- stabilité, 5, 101
- transport, 5
- viscosité, 5
Essence d'automobile, 45

F
Filtre à particule, 45
Fluide de coupe, 69
Forage pétrolier, 26
Fractale (dimension), 78

G
Gazole, 45
Gel, 141
Granulométrie, 69, 101

H
HLD (SAD), 5
Huile de coupe, 69
- lubrifiante, 57
- pour transformateur, 158
Hydrates de gaz
- anti-agglomérant, 35
- cristallisation, 35
- inhibiteur cinétique, 35
- structure, 35
- inhibiteur thermo., 35
Hydrocarbure, 5, 78
Hydrogène, 120, 132

L
La-Sr-Cr, 132
La-Sr-Mn, 141
Lubrifiant, 57
- additifs divers, 57
- consommation, 57

M
Malaxage, malaxeur, 84
Manganite de La-Sr, 141
Matériau composite, 84
Mélange (macro-, micro-), 101
Méthanol, 120
Microélectrophorèse, 78, 158
Micro-ondes, 132
Microscopie électronique
- à balayage, 132, 141
- à transmission, 78
Microscope polarisant, 69
Monoéthanolamine (borate), 69
Moteur à propergol solide, 84
Mouillage, 141
Moussage, 101

N
Nanoémulsion, 69
Nanoparticules, 45
Noir de carbone, 78

O
Orimulsion™, 5
Oxydes de cérium, 45

P
Perchlorate d'ammonium (PA), 84
Pétrole
- brut extra-lourd : rhéologie, 5
- brut extra-lourd : transport, 5
- forage, 26
Pile à combustible, 120, 132, 141, 148
- à membrane (PEMFC), 120
- à oxyde solide (SOFC), 120, 132, 141
- embarquées, 120
- matériau, 120
- mini, micro- (μPAC), 120
Point d'écoulement, 57
Polydiméthylsiloxane, 84
Polymère, 26,35, 57, 84, 141
Potentiel ζ, 78, 158
Propergol, 84
Pyrotechnie, 84

R
Rayons X
- analyse EDX, 132
- diffraction, 132, 141
Réformage, 120, 132
Réseau PACo, 148
Rhéologie, 5, 26, 57

S
SAD (HLD), 5
Silice, 158
Silicone (PDMS), 84
"Smart dust", 101
Sol-gel (procédé), 141
Spectroscopie de corrélation de photons, 69, 78, 132
Spectroscopie IR à transformée de Fourier, 158
Stribeck (diagramme), 57
Suies, 45
Surface spécifique, 78, 132, 158
Suspension, 101, 158

T
Tamisage, 78
Technologie bivis, 84

U
Ultrasons, 78, 101
- émetteur, 101
Ultraturrax, 78, 101

V
Vésicule, 101
Viscosité, 5, 57, 141
- indice, 57

W
Winsor (systèmes), 69

Z
Zircone yttriée, 120, 132, 141

Les Cahiers de Formulation

Conditions d'obtention

Pour les membres de la SFC et/ou du Groupe Formulation, adresser vos commandes accompagnées d'un chèque à l'ordre de la « Société Française de Chimie » :

Société Française de Chimie (Mme Colliot)
250 rue Saint Jacques, 75 005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 60; Fax : 01 40 46 71 61
e-mail : adhesion@sfc.fr

Pour les non-membres, adresser vos commandes à :

EDP Sciences, P.A. de Courtaboeuf
17, rue du Hoggar, B.P. 112
91944 Les Ulis Cedex A
Tél. : +33 (0)1 69 18 75 75 – Fax : +33 (0)1 69 28 84 91
e-mail : edps@edpsciences.org

Prix (TTC)	Membres de la SFC et/ou du Groupe Formulation	Non-membres
Volumes 1 à 7	15 €	23 €
Volume 8 à 12	30 €	45 €

Sommaires des Volumes Précédents

Volume 1 (1990)

Création d'une Option " Chimie de Formulation " dans une École d'Ingénieurs....1
Défloculation, stabilisation, fluidification d'une suspension de $CaCO_3$ par un polyélectrolyte 2
Poudres : aptitude à l'écoulement 14
Formulation phytosanitaire : Réalisation de granulés dispersibles et tests d'application "....19
Dosage d'un désherbant....25
Analyse d'un produit industriel formulé : exemple de l'analyse d'une peinture....34
Synthèse d'une résine alkyde. Influence sur les caractéristiques de la peinture finale 43
Peintures : relation entre CPV et brillant ; de la théorie à la pratique....53
Colles et vernis à partir d'acétate de polyvinyle....65
Exemple pratique de relation entre formulation de pesticides et action photochimique....79
Quelques réflexions à propos d'une expérience de formation permanente liée à la formulation...92

Volume 2 (1992)

Préparation, évaluation sensorielle et optimisation d'un rouge à lèvres....1
Les agents tensioactifs dans les procédés chimiques (opérations de séparation)....12
Recherche d'un système solvant d'un adhésif polychloroprène pour coller du polystyrène expansé....35
Planification d'expériences appliquée à la formulation d'une colle époxyde pour métal....47
La rhéologie : un outil indispensable pour la formulation actuelle....55

Volume 3 (1993)

La rhéologie appliquée à la formulation....1
Formulation de polyesterdiols obtenus à partir de déchets de PET....27
Suspensions de produits minéraux en milieu aqueux et recherche d'optimisation de formulations 65
La mesure de la tension interfaciale 84
Enseignement de la formulation ; du pragmatisme à la compréhension des phénomènes....98
Compte-rendu du colloque « Formulation et Enseignement » du forum FORMULA III....117

Volume 4 (1994)

Formulation de granulés dispersables à base d'un composé fongicide, l'oxychlorure de cuivre....1
La rhéologie appliquée à la formulation de peinture....14
Formulation d'une peinture. Étude des agents de coalescence du latex 27
Effets de différents constituants dans la formulation d'une colle thermofusible 34
Préparation et tests d'adhésifs thermofusibles à base de copolymères éthylène / acétate de vinyle 45
Formulation de polymères « retard au feu » développant un processus d'intumescence....54
Modélisation des propriétés des verres : Indice de réfraction d'un verre de phosphate 63
Construction d'un diagramme de phases à cinq constituants : SDS, BuOH, toluène, eau, NaCl .77
Formulation de microémulsions polymérisables à base d'acrylamides 91
Propriétés fonctionnelles des hydrocolloïdes. Gomme xanthane et gomme de caroube....113
Mise au point de fluides de coupe peu polluants : Formulation et procédés d'épuration....127
Prévision de la solubilisation par l'étude des paramètres de solubilité....147

Volume 5 (1996)
Paramètres de Solubilité

Paramètres de solubilité et propriétés physico-chimiques des solvants.....1
Paramètres de solubilité et peintures.....34
Paramètres de solubilité et mélanges de solvants.....44
Application des paramètres de solubilité au dégraissage et au décapage des peintures.....62
Thermodynamique des paramètres de solubilité.....72
Paramètres de solubilité : une aide à la formulation cosmétique.....84
Glossaire des notions couraùmment utilisées en Formulation.....96

Volume 6 (1997)

Etude de la miscibilité de mélanges polymères PVC / EVA par DSC et spectroscopie IR 1
Optimisation de la formulation d'une poudre à laver ménagère.....10
Synthèse de latex de polystyrène monodisperse.....25
Tensioactifs cationiques dans les conditionneurs pour cheveux et les adoucissants textiles 39
Les agents superdispersants dans les ciments.....56
Les tensioactifs dans les bitumes.....68
Agitation et mobiles d'agitation.....88

Volume 7 (2000)
Critères de Choix des Tensio-actifs

Caractérisation des Agents de Surface. Mesure de leur Propriétés d' Usage.....1
Mesure des Tensions Superficielle et Interfaciale des Liquides par Techniques Dynamiques.....25
Biodégradabilité des Agents de Surface 44
Formulation des Emulsions et des Microémulsions 62
Mélanges de Composés Tensioactifs. Propriétés et Intérêt en Formulation 90
Agents Tensioactifs : de la Structure aux Propriétés.....105
Application des Tensioactifs dans l'Industrie Détergente 131
Formulations agroalimentaires 153
Les Surfactifs en Cosmétiques 170
Les Adoucissants Ménagers.....181
Les Formulations Phytosanitaires.....190
Glossaire des notions couramment utilisées en Formulation.....200

Volume 8 (2000)
Formulation et Modifications de Surfaces
Dures, Souples, Complexes, Revêtements, Caractérisation

Physico-chimie du mouillage

Énergie de surface d'un solide : physico-chimie et méthodes de mesure..... 2
Mouillage des surfaces texturées. 19

Modifications des surfaces dures

Highlights in protecting façades with silicones.....39
Verres anti-buée ou anti-pluie.....47
Le plasma d'azote en écoulement : principe et applications aux traitements de surfaces..... 57
Formulation des encres en fonction de leurs propriétés aux interfaces.....70

Modifications des surfaces souples

La peau, physico-chimie d'une surface vivante..... 84
Formulation agrochimique en relation avec les surfaces végétales : séchage du dépôt d'un fongicide par microscopie environnementale.....97
Structure fine des cheveux et soins capillaires, intérêt des céramides..... 109
Modifications des propriétés de surface des fibres de laine..... 125
Mécanismes de la détergence.....140

Revêtements

Revêtements anticorrosion par procédé sol-gel.....151
Revêtements réticulables sous UV ou faisceau d'électrons..... 163
Approches globale et séquentielle pour la formulation des décapants pour peintures..... 182

Méthodes de caractérisation des surfaces

Apport des microscopies (MEB et force atomique) à l'analyse des fibres textiles..... 201
Caractérisation spectroscopique des surfaces par XPS et SIMS..... 217
Index alphabétique des mots-clés..... 229

Volume 9 (2002)
Les Mousses : Moussage et Démoussage

Shampoings, Détergence, Décontamination, Bulles de Champagne, Mousses Alimentaires, Mousses Alvéolaires, Anti-mousses

Morceaux choisis de la physique des mousses 5
Foams. Colloid aspects of Formulation and Properties 18
Influence de la formulation sur les mousses 58
Propriétés générales des mousses 92
PDMS Based Antifoams : Mechanisms and Performance 116
Drainage et coalescence dans les mousses de savon 125
Pouvoir moussant de mélanges de dodécylsulfate de sodium et de dodécanols polyéthoxylés en solution aqueuse 139
Films, bubbles, and foams of champagne wines 154
Les tensioactifs fluorés dans les mousses extinctrices 170
Mousses polyuréthane rigides : contrôle de la structure cellulaire par les additifs de formulation 188
Structure d'une mousse de décontamination 201
Étude du drainage d'une mousse de décontamination 215
Les mousses utilisées en décontamination 236

Volume 10 (2003)

Dispersabilité

Particules, Charges, Pigments, Latex

Physico-chimie de la dispersion

Comment améliorer la qualité des dispersions dans des milieux formulés ?....3

Choisir son désordre : quelle dispersion pour quelle propriété ? 17

Small particle technology....27

Techniques d'analyse

Visualisation, Images et Dispersion....39

AFM Study of Rubber Compounds....53

Application de la diffusion multiple dynamique de la lumière à l'étude de suspensions concentrées....65

Application des techniques ultrasonores....75

Chimie de surface et dispersabilité

Surface Forces and Redispersion of Particles.... 79

Dispersion of mineral particles with polyelectrolytes....89

Interactions particulaires à l'origine dela prise des plâtres et ciments. Approches chimique, rhéologique et AFM 99

Modification des propriétés de surface

Influence de la fonctionnalité de surface sur la dispersabilité d'une poudre dans un milieu liquide ou polymère....117

Dispersion de silices par des silanes organofonctionnels....139

Dispersion aqueuse de particules minérales....155

End-chain functionalized polyoxyethylenes a dispersing agent of particles....163

Stabilization of non-aqueous emulsions with poly(ter butylstyrene) - poly(ethylene oxide) block copolymers....167

Domaines d'application industrielle

Méthodes et difficultés de dispersion des poudres en formulation des aliments....177

Dispersion des poudres de lait....199

Controlling the state of dispersion and sedimentation stability of colloïdal supensions with both adsorbing and non-adsorbing polymers....207

Particules de latex stimulables pour applications biologiques....223

Incorporation of particles in transparent Sol-Gel layers....239

Procédé de moulage de céramiques par coulage-coagulation....245

Stabilisation de colloïdes de rhodium à propriétés catalytiques par des ligands ou des polymères....251

Suspensions photosensibles pour la mise en forme d'objets tridimensionnels céramiques par stéréolithographie....267

Volume 11 (2004)
Formulation des Composés Siliconés et Fluorés

Silicones et composés fluorés : des produits aux propriétés d'usage.....5
Les polymères fluorés..... 22
Propriétés des tensio-actifs fluorés : comparaison avec les systèmes hydrogénés.....41
Les polymères siliciés.....56
Pourquoi introduire de la silice dans les huiles ou les gommes de polydiméthylsiloxanes ?.....59
Emulsions silicones filmogènes.....68
Silanes, siloxanes, silicone resins – Tailor-made for self-priming decorative coatings.....83
Factors influencing the treatment of paper with fluorochemical surfactants for grease-proof applications.....99
Modification de charges minérales par fluoration.....103
Mécanismes d'adhésion et contrôle de l'adhérence pour les matériaux très déformables.....110
Les mastics siliconés : formulation et performances.....120
Une colle silicone à prise rapide, est-ce possible ?.....132
Rôle des composés hautement fluorés dans la formulation de substituts du sang et dans celle d'agents de contraste pour le diagnostic par échographie.....141
Stabilisation of protein-containing water-in-oil emulsions.....152
Les silicones dans les produits de coiffage :silicones phénylées et formulation de produits de brillance..... 163
Contrôle de la rhéologie de PDMS linéaires chargés à la silice.....184
Nanocapsules à base de cyclodextrines perfluorées : rôle potentiel pour le transport d'oxygène.....192
Photopolymérisation de revêtements silicones.....201
Activités dans la chimie du fluor au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire UMR-CNRS 5076.....204
Index des sujets.....207

Volume 12 (2005)
Formulation Cosmétique

Emulsions innovantes

Emulsions sèches : nouveaux développements....3
Développement d'émulsions sèches par lyophilisation d'émulsions H/E déposées sur un support ...11
Les émulsions de Pickering....17
Procédés de préparation d'émulsions multiples en une seule étape....31
Inversion ou déstabilisation d'émulsions à l'aide d'émulsifiants photo-stimulables....41
Apport de l'IRTF et de la rhéologie à l'étude de la stabilité d'émulsions cosmétiques H/E....49

Vectorisation des actifs

Les vésicules comme modèles du transport cellulaire : rôle des pores et des tubes....59
Archaeosomes: conception et application en vectorisation....66
Libération contrôlée des molécules de parfum à partir de précurseurs....82
Nouveaux surfactifs végétaux, vecteurs de molécules parfumées : monoesters succiniques et azélaïques.... 97
Les vésicules catanioniques : paramètres de formation....107
Microencapsulation d'Ibuprofène par émulsion-évaporation de solvant....117

Formulation, caractérisation et performances des produits cosmétiques

Maîtrise de la texture: de la physico-chimie au procédé....127
Le maquillage de l'ongle : évolution de la formulation des vernis....137
La polysensorialité du futur : quelles sont les grandes tendances cosmétiques qui se dessinent ?....146
Pearlized shampoo and sensory analysis : link appearance of EGDS crystal to analytical methods.... 157
Tribologie de la surface cutanée.... 165
Index alphabétique des mots clés.... 173

sfc
Société
Française
de Chimie
Groupe Formulation

La Société Française de Chimie

Association reconnue d'utilité publique (loi 1901), la Société Française de Chimie (SFC) a pour vocation de **rassembler toutes les personnes physiques et morales** quels que soient leurs secteurs d'activité (organismes publics ou privés) **concernées par les sciences de la chimie et leurs applications**, de représenter les intérêts des chimistes et de promouvoir le rôle des sciences chimiques.

La SFC est organisée en Divisions, en Groupes thématiques, en Sections régionales et en Clubs de jeunes. Le Groupe formulation, fort de 430 membres en 2005, constitue l'un des Groupes thématiques pluridisciplinaire.

Composition du Bureau du Groupe Formulation

Président	J.M. AUBRY	*jean-marie.aubry@univ-lille1.fr*
Secrétaire	J.C. DANIEL	*jeanclaude.daniel3@free.fr*
Trésorier	P. LANTERI	*lanteri@soalan.univ-lyon1.fr*
Relations Internationales	C. TREINER	*ctreiner@ccr.jussieu.fr*
Relations avec l'industrie	E. NAKACHE	*evelyne.nakache@wanadoo.fr*
Relations avec l'enseignement	D. CLAUSSE	*daniele.clausse@utc.fr*
Publications	J.P. CANSELIER G. TERSAC	*jeanpaul.canselier@ensiacet.fr* *tersac@cgp.ecp.fr*

Membres du Bureau

Mmes C. BONNET-GONNET, D. CLAUSSE, F. LAFUMA, V. LAZZERI, E. NAKACHE, A.M. ORECCHIONI

MM. D. BERNARD, JC CASTAING, C. DUBIEF, A. DURAN, B. ESPINOSA, A. FOISSY, Y. GAUDUEL, S. LAGERGE, G. MEUNIER, G. SCHORSCH

Renseignements et Inscriptions

Société Française de Chimie
Groupe Formulation
250, Rue Saint Jacques
75 005 Paris

Tél. 01 40 46 71 66
Fax 01 40 46 71 61
Mél *adhésion@sfc.fr*
Web *www.sfc.fr*

GROUPE FORMULATION
DE LA SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE

La **Formulation,** considérée auparavant comme un art, est devenue une science pluridisciplinaire et multi-sectorielle. Elle consiste à associer une ou plusieurs *« matières actives »* à une série *« d'auxiliaires de formulation »* pour conduire à un mélange répondant à un cahier des charges précis et capable de satisfaire les besoins d'un client (industriel ou consommateur final). Deux types d'industries sont plus particulièrement concernées par la formulation : les *industries de spécialités* chimiques qui conçoivent les ingrédients de base des formules (tensioactifs, pigments, composés filmogènes, parfums, huiles, stabilisants, épaississants...) et les *industries de formulation* qui fabriquent des produits prêts à l'emploi possédant les propriétés d'usage requises (médicaments, cosmétiques, phytosanitaires, détergents, peintures, adhésifs...). En fait, toutes les autres industries de transformation de la matière font également appel à la formulation (produits agroalimentaires, carburants, textiles, plastiques, caoutchouc, verres, ciments...).

Le **Groupe Formulation** a pour ambition de contribuer au développement d'une approche raisonnée de la formulation qui éclaire ainsi la démarche empirique traditionnelle basée sur un savoir faire acquis « sur le terrain ». Pour atteindre cet objectif, le groupe favorise la mise en place d' enseignements dédiés à la formulation et facilite les échanges entre les acteurs industriels et les universitaires oeuvrant dans toutes les disciplines scientifiques concernées : synthèse de produits de performance, physico-chimie des interfaces et des systèmes dispersés, génie des mélanges, rhéologie des fluides complexes et des poudres, chimiométrie, déformulation, méthodes de caractérisation...

Ses principales activités sont :

- L'organisation annuelle des **Journées de Formulation** focalisées sur des thèmes transversaux correspondant à des préoccupations communes à plusieurs industries de formulation. Les conférenciers *universitaires* font le point sur les concepts et les méthodes, tandis que les intervenants *industriels* présentent des études de cas.
- La publication des **Cahiers de Formulation** qui rassemblent des articles originaux rédigés par des membres du groupe ou par les conférenciers des journées de formulation.
- L'organisation de grand congrès internationaux **"Formula"** (Nice en 1987, Toulouse en 1990, La Grande-Motte en 2001, Londres en 2005). Ce sont des lieux de rencontre pour les chercheurs universitaires et industriels européens intéressés par la formulation.
- La réalisation d'**enquêtes nationales sur les enseignements et les industries** de spécialités chimiques et de formulation.

Site web : *http://www.sfc.fr*

Achevé d'imprimer par Présence Graphique
2 rue de la Pinsonnière - 37260 Monts
N°d'imprimeur : 100518634-500