



VISCOSITÉ DES FLUIDES DE TYPE CHAÎNES DE LENNARD-JONES EN MILIEU PEU DENSE

S. Delage Santacreu*, G. Galliero**, M. Odunlami, and C. Boned*****

**Laboratoire de Mathématiques Appliquées (UMR-5142 avec CNRS), UPPA.*

***Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (UMR-5150 avec CNRS et TOTAL), UPPA.*

****Equipe de chimie Physique (IPREM-CNRS UMR 5254 – ECP), UPPA.*



ENJEUX/OBJECTIFS

ENJEUX/PROBLEMATIQUE

La modélisation des **propriétés de transport** (viscosité ..) des fluides est un **enjeu crucial** pour le **génie pétrolier**

Simulations reservoirs, installations de surface ...

Mais, **pas de théorie** en phase fluide pour estimer les **propriétés de transport** à partir d'un **modèle moléculaire!**



Démarches actuelles très **empiriques** et **peu prédictives**

“Modèles moléculaires” différents de ceux utilisés pour les propriétés thermodynamique (statique) !

OBJECTIFS DES TRAVAUX

Effectuer des simulations intensives de **Dynamique Moléculaire** sur des **modèles moléculaires "simples"** pour obtenir leurs **propriétés thermophysiques**



Tester des modèles moléculaires pour représenter les propriétés de fluides réels via des "états correspondants"



Modèle moléculaire minimal pour décrire simultanément propriétés d'équilibre et de transport ?

Application aux alcanes linéaires ($C_1 - nC_{10}$) sur la courbe d'équilibre vapeur liquide



METHODOLOGIE

OUTIL: DYNAMIQUE MOLECULAIRE CLASSIQUE

Principe

Simulation numérique temporelle des **mouvements** des **molécules**

Equations de Newton classique + potentiels d'interaction effectifs

Interêt

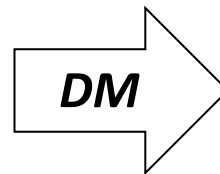
Modèle Moléculaire

Algorithme de Verlet + Rattle

Taille : 1-50 nm (10^3 - 10^6 mol)

Durée: 1- 10^3 ns

Code « Transpore »



Propriétés physiques

“exactes”

(Statique et dynamique)

Méthode hors équilibre directe

(Cisaillement, F. Müller-Plathe)



Viscosité obtenue directement

MODELE MOLECULAIRE

Brique de base de la simulation

Suffisamment réaliste mais avec peu de degrés de libertés ...

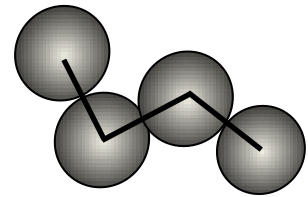


Modèle des **Chaines de Lennard-Jones**

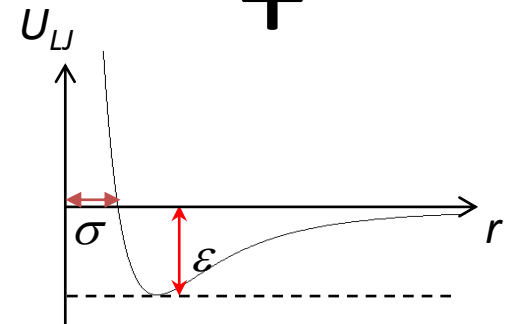
Sphères tangentes et libres, homonucleaire

Totalement flexible, $1 \leq N_c \leq 16$

Potentiel de Lennard-Jones,



+



Trois paramètres moléculaires (σ , ϵ et N_c)

Equation d'état précise disponible (soft-SAFT, LJ-SAFT)

Travail préliminaire important sur ses propriétés thermophysiques

Galliero et al., Phys Rev E, 2009, J. Chem. Phys. 2010, 2011

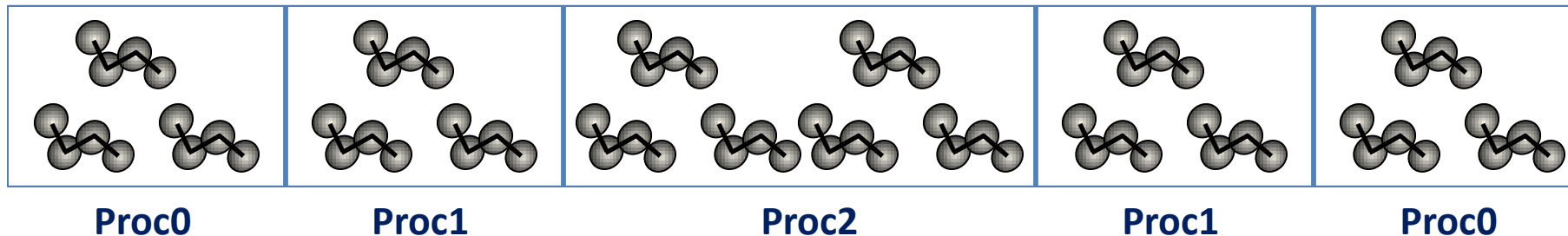
PARALLELISATION DU CODE «TRANSPORE» (1)

- **Objectif:** Réduire le coût CPU des simulations (1 run = 2 jours)
- **Facteurs limitants :**
 - Calcul des forces d'interaction
 - Contrainte sur positions et vitesses (Rattle)



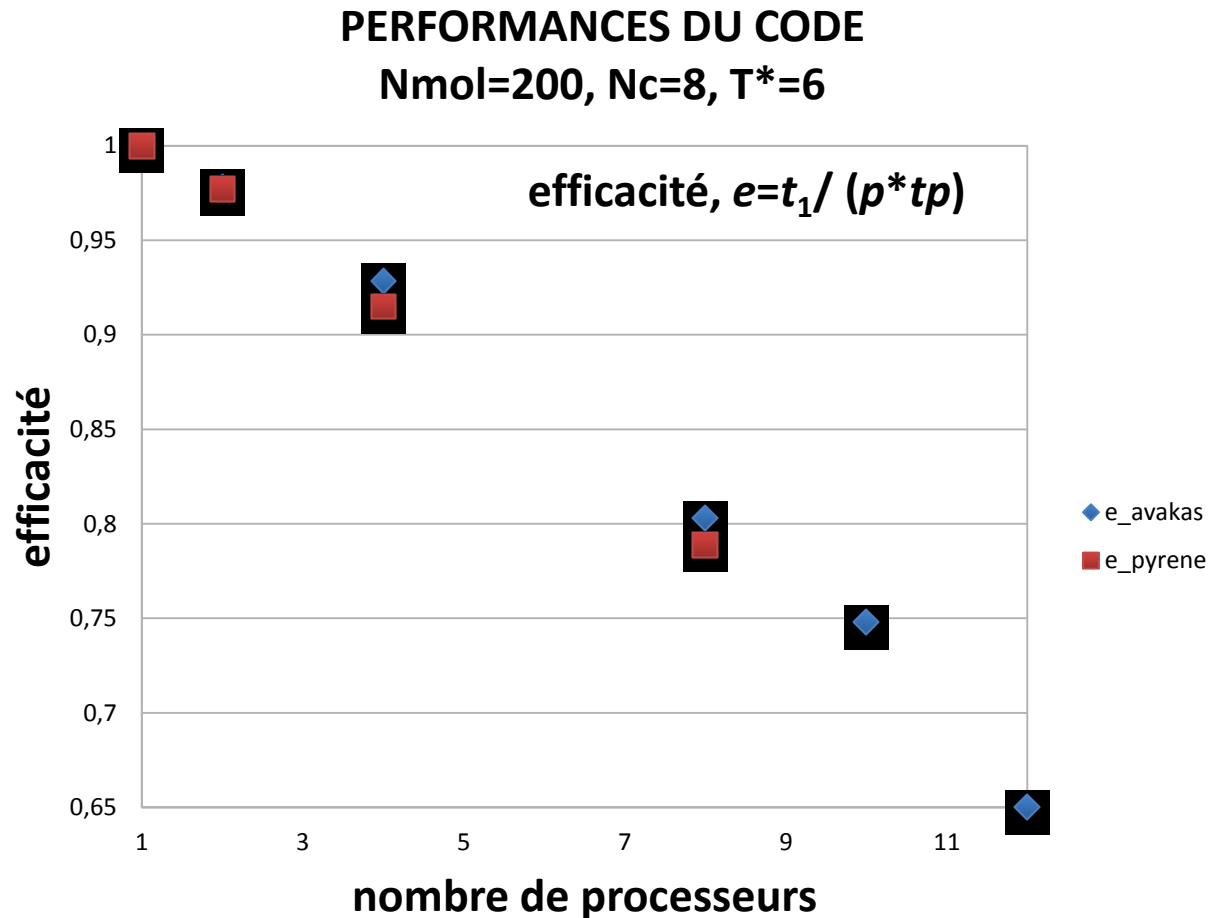
Parallélisation en MPI pour réduire coût en temps cpu

Choix d'une répartition des molécules et forces associées sur des processeurs



PARALLELISATION DU CODE «TRANSPORE» (2)

Performances sur cluster Avakas (Mcia) et Pyrene (UPPA)



Gain en temps d'environ 20 % (nv procs intel)



RESULTATS

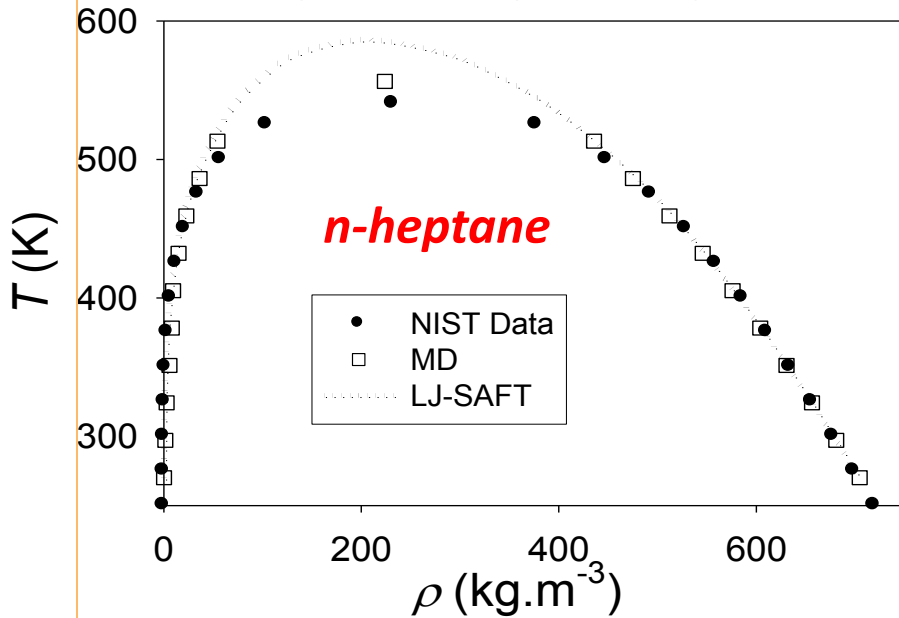


RESULTATS PRELIMINAIRES

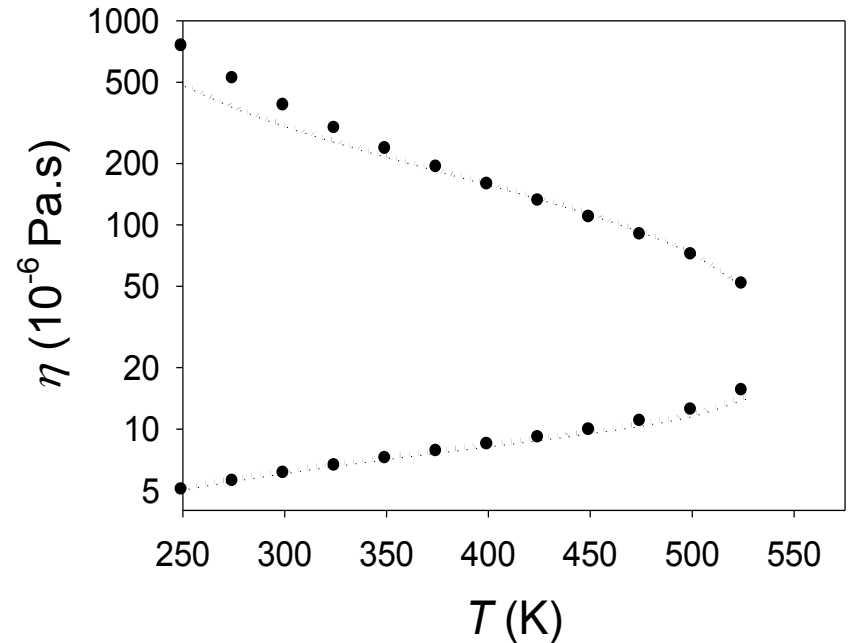
RESULTATS PRELIMINAIRES (1)

Galliero et al., SAFT 2011

Equilibre Liquide-vapeur



Viscosité



Appliqués aux **alcane linéaires** le **modèle LJC** donne des **résultats raisonnables**

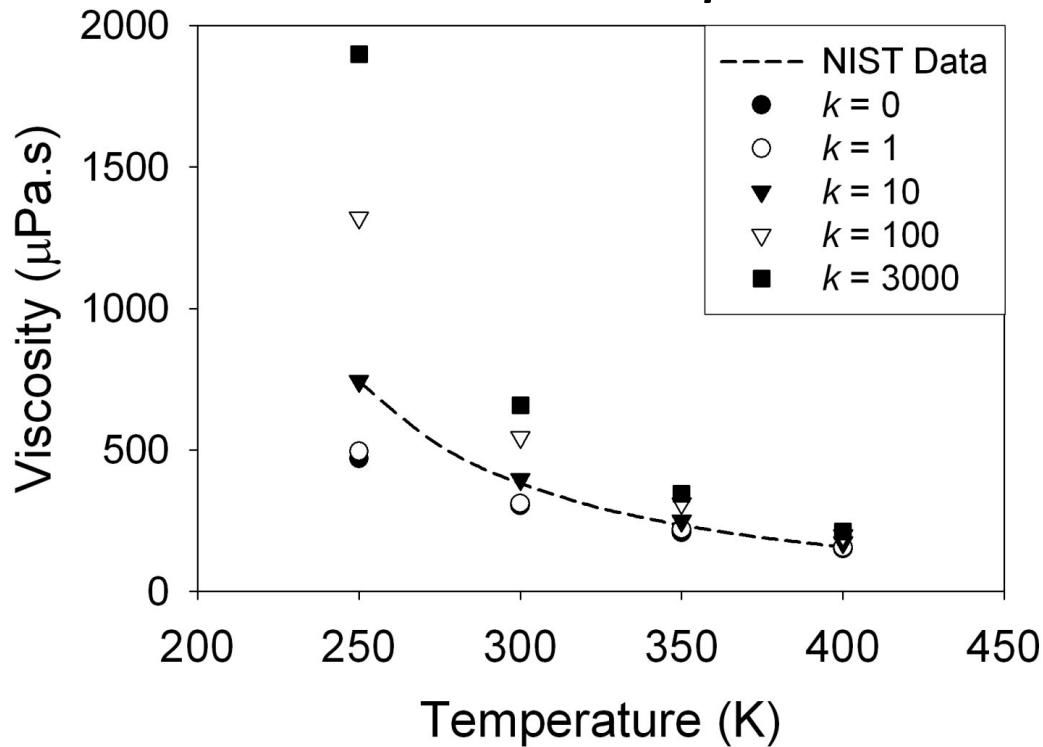
Aux basses T la viscosité est sous estimée pour de longues chaines



Introduction d'un autre degré de liberté : rigidité ?

RESULTATS PRELIMINAIRES (2)

Viscosité de l'heptane



Ajout d'un potentiel
de flexion pour
"ajuster" la rigidité

$$U_{flex}/\varepsilon = k(\theta - \theta_0)^2$$

η depend de la rigidité, mais peu le diagramme de phase



Developpement d'une "théorie" pour décrire l'influence
de la rigidité sur la viscosité



INFLUENCE DE LA RIGIDITE EN PHASE PEU DENSE

Viscosité de cisaillement : $\eta = \eta_0 + \eta_r$

Viscosité Viscosité
zero-densité résiduelle

Monomère : Chapman-Enskog $\Rightarrow \eta_{0,LJ}^* = \frac{5}{16\Omega_v} \sqrt{\frac{T^*}{\pi}}$

Pas de théorie équivalente pour les chaînes



$\eta = \eta_t + \eta_c$

Viscosité Viscosité
translationnelle collisionnelle

et

$\lim_{\rho \rightarrow 0} \eta_t = \eta_0$

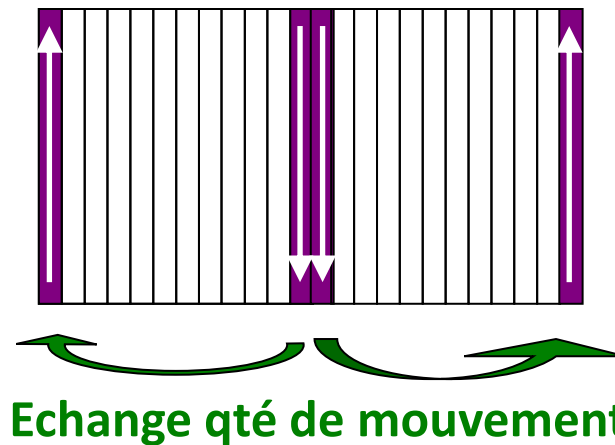
η_t calculable par DM via $J_{xz,t}^{*LJC} = \frac{-1}{V^*} \sum_{j=1}^{N_{mol}} \bar{v}_{j,x}^* \bar{v}_{j,z}^*$

PARAMETRES DE CALCUL

Domaine parallélépipédique de dimension $4L_x * L_y * L_z$
découpé en 24 sous domaines (moyennes)

Simulation de dynamique moléculaire **hors équilibre** :

- phase équilibre (10^6 pas de tps)
- hors équilibre transitoire (10^6 pas de tps)
- hors équilibre stationnaire ($1.5 \cdot 10^7$ pas de tps)

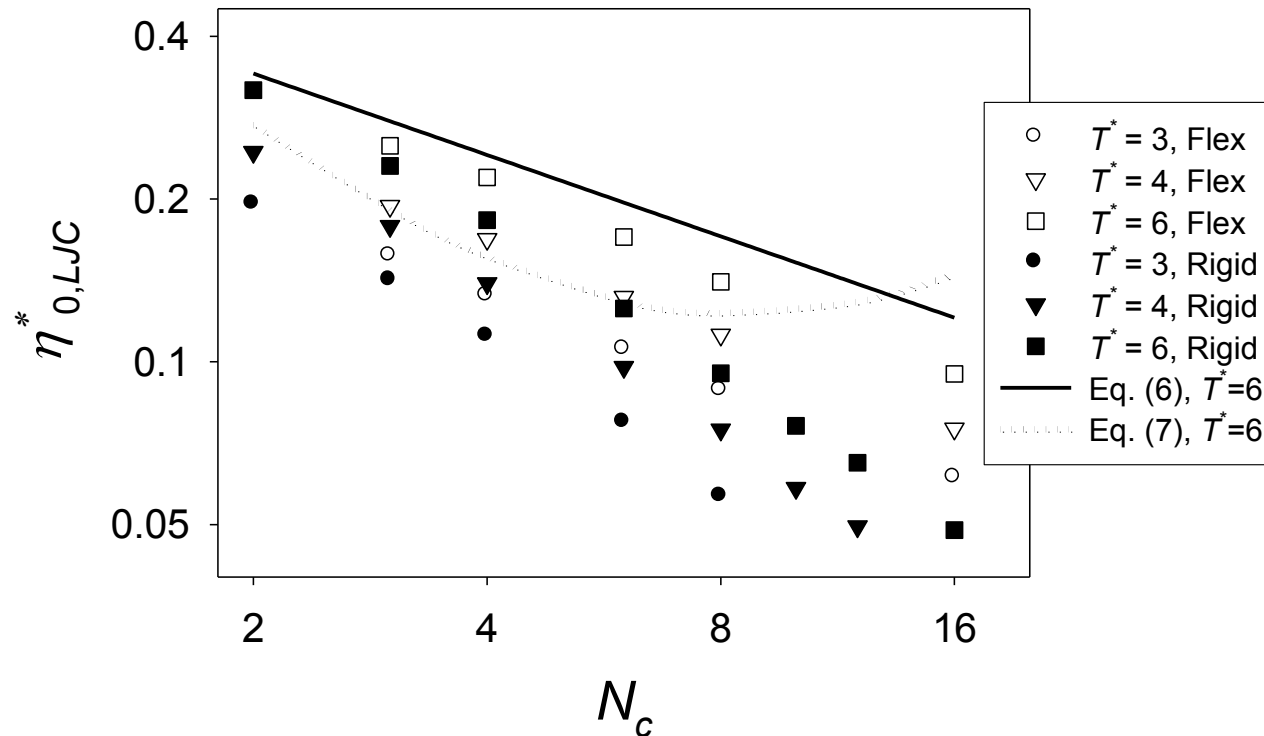


$\rho^* = 0.1$, ~ 2000 particules, $1 \leq N_c \leq 16$, $2.5 \leq T^* \leq 6$,
 $0 \leq k^* \leq 1000$.

CAS FLEXIBLE ET RIGIDE (1)

Delage-Santacreu et al., J. Chem. Phys. 2012

Viscosité translationnelle ($N_c > 1$) pour 2 cas limites :



Comportement simple en loi puissance

Référence : dimère $\eta_{0,N_c=2}^* = \frac{2}{3} \eta_{0,LJ}^*$

CAS FLEXIBLE ET RIGIDE (2)

Flexible :

$$\eta_{0,LJC\ flex}^* = \frac{\eta_{0,N_c=2}^*}{\left(\frac{N_c}{2}\right)^{0.57}} = \frac{5}{24\Omega_v \left(\frac{N_c}{2}\right)^{0.57}} \sqrt{\frac{T^*}{\pi}}$$

Rigide :

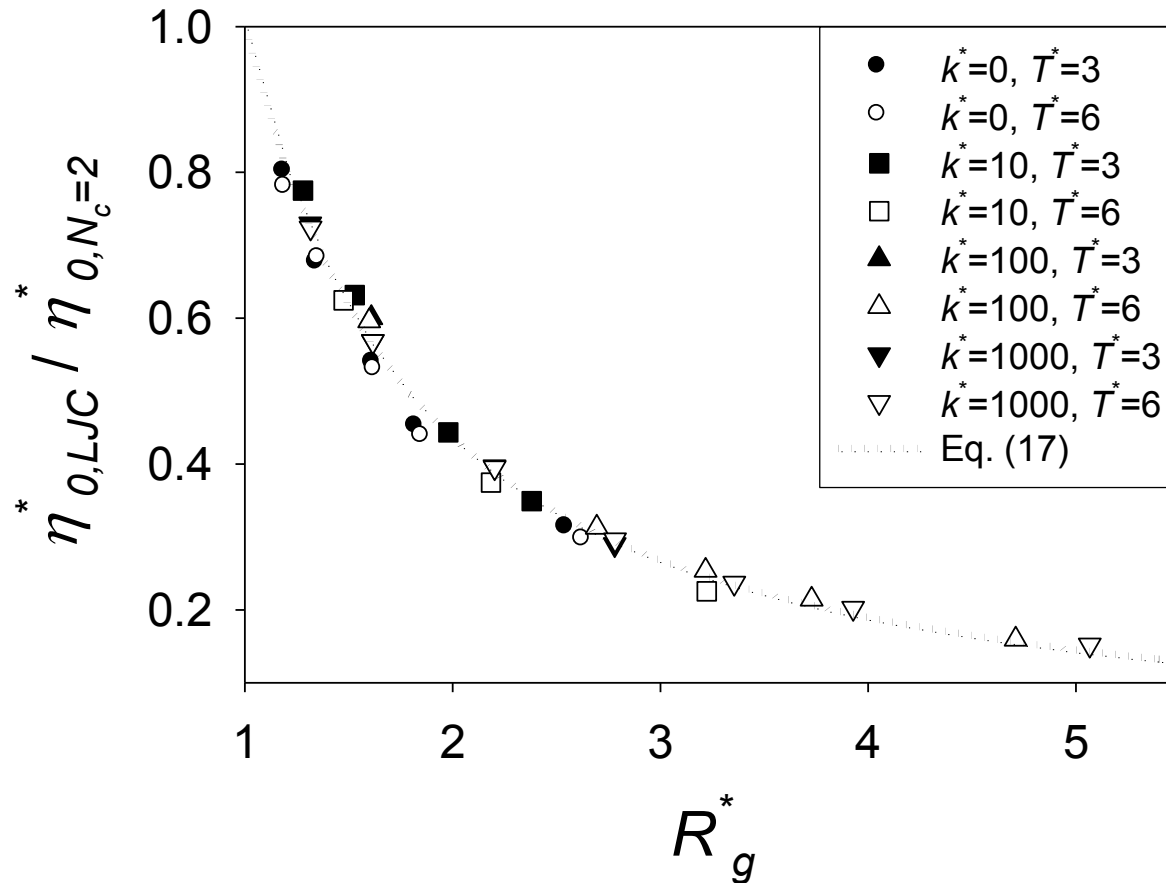
$$\eta_{0,LJC\ rigid}^* = \frac{\eta_{0,N_c=2}^*}{\left(\frac{N_c}{2}\right)^{0.88}} = \frac{5}{24\Omega_v \left(\frac{N_c}{2}\right)^{0.88}} \sqrt{\frac{T^*}{\pi}}$$

Erreurs associées

Flexible : AAD=1.5 % et MxD=4.3 %

Rigide : AAD=2.8 % et MxD=5.7 %

CAS SEMI-FLEXIBLE



Loi unique avec le rayon de giration !

$$\frac{\eta_{0,LJC}^*}{\eta_{0,N_c=2}^*} = (R_g^*)^{-1.2}$$

AAD=3.3 %

MxD=8.7 %

CONCLUSIONS

- La **dynamique moléculaire** permet d'aider au développement d'une **théorie** pour **estimer la viscosité** de fluides modèles
- En **phase peu dense** il est possible de **relier viscosité** de chaînes de LJ à la **longueur de chaîne** (flexible et rigide)
- Il existe une **loi unique** reliant la **viscosité** à « densité nulle » et le **rayon de giration** de la molécule quelque soit la rigidité.

Possibilité de faire de nombreuses simulations grâce à la parallélisation du code et aux moyens de calculs alloués (MCIA et UPPA).