



**HAL**  
open science

**Développement d'un appareil automatisé de mesure  
simultanée d'équilibres de phases et de propriétés  
volumétriques. Exploitation des données volumétriques  
pour le calcul prédictif de grandeurs thermodynamiques  
dérivées**

Waël Khalil

► **To cite this version:**

Waël Khalil. Développement d'un appareil automatisé de mesure simultanée d'équilibres de phases et de propriétés volumétriques. Exploitation des données volumétriques pour le calcul prédictif de grandeurs thermodynamiques dérivées. Engineering Sciences [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. English. NNT : . pastel-00002584

**HAL Id: pastel-00002584**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00002584>**

Submitted on 26 Jun 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Collège doctoral

*N° attribué par la bibliothèque*

□□□□□□□□□□

## **T H E S E**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'École des Mines de Paris**  
Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par  
**Waël KHALIL**

le 19 décembre 2006

**Développement d'un appareil automatisé de mesure simultanée d'équilibres  
de phases et de propriétés volumétriques.  
Exploitation des données volumétriques pour le calcul prédictif de  
grandeurs thermodynamiques dérivées**

*Directeur de thèse : Dominique RICHON*

Jury :

M. Luis GALICIA-LUNA ..... Rapporteur  
M. Serge LAUGIER..... Rapporteur  
M. Joseph LIETO ..... Examineur  
Mme Catherine PORTE ..... Examineur  
M. Wissam RACHED ..... Examineur  
M. Christophe COQUELET ..... Examineur  
M. Dominique RICHON ..... Examineur



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Dominique Richon, mon directeur de thèse, pour son aide précieuse sur les aspects expérimentaux et fondamentaux de mon travail. Je le remercie également de m'avoir accueilli dans le laboratoire CEP/TEP pendant ces trois ans d'études et de m'avoir aidé à mener à bien ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Je souhaiterais également remercier Madame Catherine Porte pour son rôle très efficace pendant ma première année d'études en France. Grâce à son aide, j'ai pu facilement m'adapter au monde de la recherche en France, qui était nouveau pour moi.

Je remercie aussi Monsieur Christophe Coquelet pour son aide précieuse au cours de ces trois ans d'études, surtout au niveau de la modélisation.

Merci également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils portent à ce présent travail.

Je tiens à remercier Pascal Théveneau pour ses conseils techniques qui m'ont permis de bien gérer mon travail. Je le remercie également de m'avoir supporté dans son bureau pendant ces trois ans et d'avoir été un grand frère pour moi.

Ce travail n'aurait pas pu réussir sans l'aide de Fabien Rivollet qui m'a toujours accordé de son temps précieux pour réaliser les différentes tâches informatiques et expérimentales.

Je remercie aussi tout le personnel du laboratoire CEP/TEP, ceux qui y sont toujours et ceux qui sont déjà partis.

Enfin je souhaiterais remercier tous mes professeurs, qui, de mes premiers pas jusqu'à aujourd'hui, ont joué un rôle déterminant pour me permettre d'arriver jusque là.

Tout ceci, sans oublier toute ma famille qui, malgré la distance, m'a soutenu moralement pendant toute cette période et qui me soutiendra jusqu'à la fin.

Et bien sûr mes amis, toujours présents autour de moi, merci de m'avoir fait rire et d'avoir été là, vous m'avez rendu ces années plus faciles.

Pour finir, Annelie, pour tout ce que tu as fait, ton soutien et ta présence, surtout dans les moments difficiles.



**Développement d'un appareil automatisé de mesure simultanée d'équilibres de phases et  
de propriétés volumétriques.**

**Exploitation des données volumétriques pour le calcul prédictif de grandeurs  
thermodynamiques dérivées**



## Sommaire

Introduction générale et objectifs .....	11
Chapitre I .....	23
Les propriétés volumétriques (PVT) : modélisation et techniques de mesure .....	25
I – 1. Les états de la matière .....	25
I – 2. L'équation d'état et la stabilité thermodynamique .....	26
I – 2.1. Les équations d'état cubiques .....	29
I – 2.2. Modifications du terme attractif : les fonctions « alpha » .....	31
I – 2.3. Les mélanges .....	32
I – 2.4. Les grandeurs d'excès .....	33
I – 2.5. Les règles de mélanges .....	33
I – 2.5. Les équations d'état dérivées du développement du Viriel : BWR(S) .....	34
I – 2.6. Représentation des données PVT par les réseaux de neurones .....	34
I – 2.6.1. Introduction .....	34
I – 2.6.2. Les réseaux de neurones dans la littérature .....	36
I – 3. Les principales distinctions entre techniques expérimentales de mesure de propriétés volumétriques .....	37
I – 3.1. Différentes méthodes de mesures des propriétés volumétriques .....	38
I – 3.2. La cellule à volume variable .....	39
I – 3.2.1. Description de l'appareillage .....	39
I – 3.2.2. Description de la cellule .....	40
Chapitre II .....	44
« Le densimètre à tube vibrant –description et automatisation» .....	44
II – 1. Principe .....	46
II – 2. Description de l'appareillage .....	47
II – 3. Protocole de mesure .....	49
II – 4. Conversion de la période de vibration en masse volumique .....	50
II – 4.1. Les méthodes classiques .....	51
II – 4.2. Modèle d'étalonnage semi empirique FPMC (Forced Path Mechanical Calibration model) .....	51
II – 5. Détermination des erreurs expérimentales .....	53
II – 5.1. Etalonnage des sondes de température .....	53
II – 5.1.1. Le principe d'étalonnage: .....	54
II – 5.1.2. La nouvelle procédure d'étalonnage des sondes de température : .....	55
II – 5.1.3. Le programme d'étalonnage .....	57
II – 5.1.4. Le temps d'inertie et la stabilisation des points de mesure .....	58
II – 5.1.5. L'ajustement .....	58
II – 5.1.6. Conclusion sur la précision des mesures .....	59
II – 5.2. Etalonnage des capteurs de pression .....	60
II – 5.2.1. Principe .....	60
II – 5.2.2. Conclusion sur la précision des mesures .....	61
II – 5.3. Etalonnage de la période de vibration .....	62
II – 5.3.1. Conclusion sur la précision des mesures .....	63
II – 6. L'automatisation du densimètre à tube vibrant .....	65
II – 6.1. Généralités sur l'automatisation .....	65
II – 6.1.1. Objectifs de l'automatisation d'un système: .....	65
II – 6.1.2. Structure générale des systèmes automatisés .....	65
II – 6.1.2.1. Composition de la Partie Opérative .....	66
Les capteurs .....	66



Généralités sur les capteurs .....	66
Le choix des capteurs .....	67
Les caractéristiques d'un capteur:.....	68
Erreurs d'un capteur .....	69
Les actionneurs:.....	69
Généralité sur les actionneurs .....	69
Les vannes .....	69
II – 6.1.2.2. La partie commande .....	71
II – 6.2. Langages de programmation .....	72
II – 6.2.1. Différents langages informatiques utilisés .....	72
II – 6.2.2. Delphi Borland .....	73
II – 6.2.3. Le choix de Delphi Borland.....	73
II – 6.4. Les modifications et les compléments apportés .....	74
II – 6.5. Avantages et perspectives.....	74
II – 6.6. Description de la nouvelle installation .....	75
II – 6.6.1. Réflexion sur le contrôle de pression .....	75
II – 6.6.1.1. L'autoclave à haute pression (Ballast).....	77
II – 6.6.1.2. Presse volumétrique de pressurisation.....	77
Principe.....	78
Dimensionnement de la presse .....	79
Piston mobile.....	80
Cylindre à membrane .....	82
Avantages et inconvénients .....	83
II – 6.6.2. Les capteurs .....	84
II – 6.6.3. Les actionneurs .....	86
II – 6.6.3.1. Les bains du contrôle de température .....	86
II – 6.6.3.2. Les vannes .....	86
II – 6.6.3.3. Choix du motoréducteur .....	87
II – 6.6.3.4. Le motoréducteur pas à pas .....	87
II – 6.6.4. Protocole de mesure de la nouvelle installation .....	87
II – 6.6.5. Programme de pilotage.....	89
II – 7. Conclusion.....	91
Chapitre III .....	93
Etude des propriétés volumétriques du mélange dioxyde de carbone + isopropanol .....	95
III – 1. Introduction .....	95
III – 2. Préparation du mélange.....	96
III – 3. Protocole opératoire .....	97
III – 4. Résultats et discussion.....	97
III – 4.1. Phénomène supercritique .....	101
III – 4.2. Résultats des mesures avec la cellule à volume variable .....	105
III – 4.3. Traitement des données .....	107
III – 4.3.1. Calcul des volumes molaires du mélange CO <sub>2</sub> (1)/isopropanol (2) .....	107
III – 4.3.2. Modélisation des données VLE.....	113
III – 4.3.3. Calcul des points critiques.....	118
III – 4.3.4. Modélisation avec les réseaux de neurones.....	122
III – 4.3.4.1. Deux modèles de représentation .....	123
III – 4.3.4.2. Calcul des propriétés dérivées du dioxyde de carbone .....	127
III – 4.3.4.3. Application des réseaux de neurones sur le mélange dioxyde de carbone + isopropanol .....	131
III – 4.3.4.3. Conclusion.....	133

III – 5. Détection d’hydrates par densimètre à tube vibrant.....	134
III – 5.1. objectif.....	134
III – 5.2. Protocole opératoire .....	134
III – 5.3. Résultats et discussion.....	134
III – 5.4. conclusion.....	137
Conclusion.....	139
Bibliographie.....	140
Annexes.....	149
Annexe 1 .....	151
Les incertitudes des différentes technologies de mesures de propriétés volumétriques. ...	151
Comment déchiffrer les synonymes des réfrigérants : .....	156
Annexe 2 .....	157
Programme « Acquisition des données » .....	157
Annexe 3 .....	167
Méthode d'étalonnage des sondes de température.....	167
Annexe 4 .....	169
Méthode d'étalonnage des capteurs de pression.....	169
Annexe 5 .....	171
La gamme des trois fluides de pressurisation utilisés dans la cellule de surpresseur. ....	171
Annexe 6 .....	172
Schéma de la cellule de surpresseur.....	172
Dimensions de la presse volumétrique de pressurisation (mm):.....	172
Annexe 7 .....	173
Les vannes automatiques utilisées dans l'installation.....	173
Annexe 8 .....	174
Caractéristiques du motoréducteur.....	174
Caractéristiques du GSP.....	174
Annexe 9 .....	176
Le calcul d’incertitude de la fraction molaire en CO <sub>2</sub> :.....	176
Annexe 10 .....	178
Propriétés des fluides utilisés dans les mesures .....	178
Annexe 11 .....	179
Données expérimentales.....	179
Annexe 12 .....	184
Les réseaux de neurones.....	184



## Introduction générale et objectifs

Dans le domaine du génie des procédés, les propriétés volumétriques interviennent souvent en complément des valeurs d'équilibres de phases. La connaissance de ces propriétés nous aide à définir la taille des divers éléments (pompes, compresseurs) du procédé et aussi à mieux comprendre les interactions entre les molécules.

Il existe plusieurs technologies basées sur différentes méthodes pour déterminer les propriétés volumétriques (piézomètre, méthode Isochore, le pycnomètre, technique basée sur le principe d'Archimède, le densimètre à tube vibrant et la méthode statique avec cellule à volume variable). Parmi ces techniques, deux sont largement utilisées au sein de notre laboratoire, la cellule à volume variable [1 - 5] et le densimètre à tube vibrant [6 - 8].

Le présent travail concerne le développement de l'appareillage de densimètre à tube vibrant au niveau de la précision des mesures et au niveau de la sécurité. Ce développement se base sur trois points essentiels :

- Un remplacement des vannes manuelles par des vannes automatiques pour mieux contrôler le chargement des fluides étudiés dans le circuit afin d'éviter les chutes de pression dues à une mauvaise intervention manuelle.
- Construire un appareillage de surpression et l'installer sur le circuit du densimètre afin d'augmenter la pression à des valeurs élevées, et de contrôler les mesures de la phase liquide surtout dans la région voisine de la pression de bulle.
- Réaliser un programme pour contrôler l'ensemble des vannes et du surpresseur par un ordinateur pour assurer une sécurité maximale aux opérateurs quand ils travaillent à hautes pressions et éliminer les erreurs effectuées par les opérateurs.

Ce manuscrit contient tout d'abord une présentation générale sur l'état de la matière et les équations d'état puis une description détaillée des appareils de mesures de propriétés volumétriques utilisés dans cette étude (la cellule à volume variable et le densimètre à tube vibrant). Enfin, une description de la nouvelle installation apportée au densimètre à tube vibrant et de tous les nouveaux éléments ajoutés à l'appareillage sera faite.

Le programme de pilotage est également présenté, avec ses tâches les plus importantes, et il est détaillé avec les autres programmes réalisés au cours de cette étude dans l'annexe 2.

Une étude complète des propriétés volumétriques du mélange : dioxyde de carbone + isopropanol est réalisée. Le mélange a été étudié à différentes fractions molaires en CO<sub>2</sub> : 0.14, 0.20, 0.42, 0.60, 0.80, 0.95, et 0.97 et températures (308.10, 313.10, 3232.07, 333.00 et 348.00 K) pour des pressions allant jusqu'à 15 MPa. Une interprétation est présentée sur un phénomène supercritique observé au cours des mesures.

Une modélisation des résultats concernant les mesures de CO<sub>2</sub> + isopropanol est présentée et comparée avec les corrections obtenues en utilisant les réseaux de neurones. La méthode des réseaux de neurones est particulièrement importante en raison de sa précision par comparaison avec les autres méthodes.

Une tentative de détection de la formation d'hydrate est présentée aussi dans le but de connaître la possibilité de détection de l'apparition de solides dans des milieux gazeux par un densimètre à tube vibrant.

## **Chapitre I**

### **« Les propriétés volumétriques (PVT) : modélisation et techniques de mesure »**



## **Les propriétés volumétriques (PVT) : modélisation et techniques de mesure**

Dans le domaine du génie des procédés, les propriétés volumétriques interviennent souvent au côté des équilibres entre les phases. La connaissance de ces propriétés nous aide à déterminer, alors, l'état de la matière. Ceci intervient directement dans les dimensionnements des différentes unités d'industrie chimique et dans les étapes de définition d'un procédé.

L'utilisation de données volumétriques permet l'estimation d'autres propriétés physiques. D'un point de vue thermodynamique, la connaissance du volume en fonction de la température et la pression (équation d'état) permet de calculer différentes données énergétiques (enthalpie, entropie, capacité calorifique, etc.) ce qui nécessite une équation d'état extrêmement précise.

Enfin, la connaissance des propriétés volumétriques d'un fluide apporte des informations sur les interactions entre les molécules, qui peuvent à leur tour conduire à mieux comprendre les phénomènes physiques liés à ces interactions.

Après cette courte présentation sur l'importance des propriétés volumétriques, il convient de connaître les différentes équations d'état qui déterminent les états de la matière.

### **I – 1. Les états de la matière**

Dans le cadre du génie des procédés, la matière peut exister sous trois états bien connus : solide, liquide et gaz. Les passages les plus courants entre ces états pour un corps pur sont :

- la sublimation (solide  $\rightarrow$  vapeur) ;
- la fusion (solide  $\rightarrow$  liquide) ;
- la vaporisation (liquide  $\rightarrow$  vapeur).

La Figure 1 représente l'état de la matière et les courbes d'équilibre pour une substance se contractant à la solidification (contrairement à l'eau).

Dans ce diagramme, les courbes qui séparent deux états sont les courbes d'équilibre. Le point C indique qu'il y a une continuité entre l'état liquide et l'état vapeur, ce point est le point critique. Il est souvent caractérisé par sa pression  $P_c$  et sa température  $T_c$ . Le fluide au-dessus



du point critique n'est pas liquide, ni vapeur, c'est pour cela qu'il est appelé état supercritique et qu'il est considéré comme un quatrième état.

Le point triple  $t$  est le point de concours des courbes d'équilibre de sublimation, de fusion et de vaporisation.

Les états de la matière et les courbes d'équilibre peuvent être définis par des fonctions mathématiques nommées « équations d'état ».

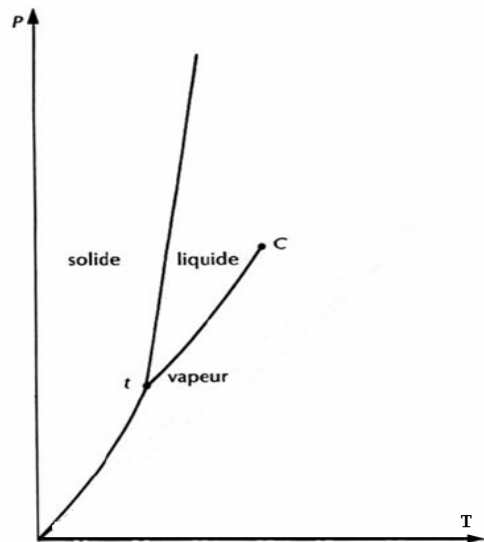


Figure 1. Les états de la matière et les courbes d'équilibre.

## I – 2. L'équation d'état et la stabilité thermodynamique

Toute équation reliant diverses variables d'état entre elles et définissant l'état d'équilibre thermodynamique du système est appelée équation d'état. Ces variables sont normalement des grandeurs accessibles, à l'échelle macroscopique, directement ou indirectement par des instruments de mesure :

- La pression  $P$  (MPa) ;
- La température  $T$  (K) ;
- Le volume  $V$  ( $m^3$ ) ;
- La quantité de matière  $n$  (mol).

Alors la fonction de l'équation d'état peut s'écrire  $F(P, T, V, n) = 0$  ou dans un repère massique  $F(P, T, \rho) = 0$ . L'équation d'état définit souvent un fluide (liquide, gaz ou supercritique). Pour définir l'état d'un corps pur, deux variables intensives indépendantes sont suffisantes.

Historiquement, les équations d'état ont d'abord été développées pour satisfaire les températures en dessous de la température critique. Depuis quelques années les zones critiques et supercritiques intéressent de plus en plus les industriels.

La Figure 2 représente le diagramme « P V » d'un fluide, les courbes pleines correspondent à l'expression  $P = F(V)_{T \text{ constant}}$ , bien que la courbe discontinue représente la courbe de coexistence liquide – vapeur (domaine diphasique). Le sommet de la courbe de coexistence « liquide-vapeur » est le point critique.

Pour bien définir les états d'équilibre pour un fluide, il faut connaître les conditions qui caractérisent la stabilité d'un système.

Considérons la fonction d'état Enthalpie Libre (Energie Libre de Gibbs) :

$$G = U + P/\rho - TS \quad (1)$$

où U est l'Energie Interne et S l'Entropie (ici prises par unité de masse).

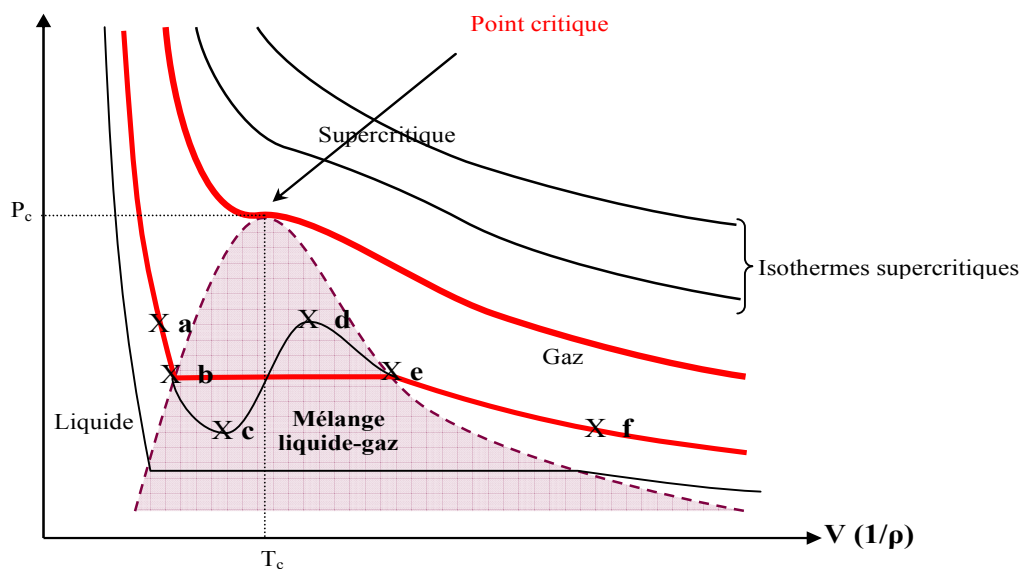


Figure 2. Le diagramme "P V" d'un fluide.

Le second principe de la thermodynamique implique que la fonction G est un potentiel thermodynamique pour les systèmes à pression et température constantes. Cela signifie que pour un couple (P, T) donné, un système est en état d'équilibre thermodynamique si son enthalpie libre est minimale. En d'autres termes, la stabilité thermodynamique d'un système est conditionnée par les inégalités suivantes :

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P < 0 \text{ et } \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T < 0$$

Or  $dG = -SdT + \frac{1}{\rho} dP$  et  $dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$ , d'où :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} < 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = -\frac{k_T}{\rho} < 0 \quad (3)$$

où  $k_T$  est la compressibilité isotherme et  $C_P$  la capacité calorifique. Un corps n'est thermodynamiquement et mécaniquement stable que si sa capacité calorifique et sa compressibilité isotherme sont positives (condition (2) et (3)).

Examinons maintenant le comportement du fluide dans les trois régions figurant sur le diagramme d'un fluide :

- En dessous de l'isotherme critique : on peut voir, en suivant la courbe caractérisée par les points a, b, c, d, e et f, que la pente est toujours négative dans les parties a-b et e-f, c'est-à-dire que la compressibilité est toujours positive et la condition de la stabilité mécanique (3) est respectée. La partie a-b caractérise l'état liquide de la matière où la pente est plus petite par rapport à la partie e-f qui caractérise l'état gazeux de la matière, c'est-à-dire que la compressibilité du liquide est plus faible que la compressibilité du gaz. On remarque qu'à l'approche du point critique, les isothermes tendent à s'aplatir localement et la compressibilité tend à croître. Dans le domaine diphasique, la pente est positive et la condition de stabilité mécanique (3) n'est pas respectée (partie c-d). Dans les parties b-c et d-e la condition de stabilité mécanique est respectée bien qu'elles soient déjà dans le domaine diphasique. Physiquement, ces deux parties sont accessibles en partant d'un liquide ou d'un gaz. En fait, l'enthalpie libre de ce liquide/gaz ne présente qu'un minimum local et elle est supérieure à celle du point situé dans le domaine gaz/liquide (a et f par exemple), respectivement, et qui est à la même pression et température. Ainsi, une perturbation d'amplitude suffisante appliquée (un petit choc ou une fluctuation de température) pourra faire basculer brutalement le système vers l'état gazeux/liquide (a, f), qui est l'état le plus stable thermodynamiquement dans ces conditions de pression et de température. Ces deux parties (b-c, d-e) caractérisent la zone métastable du domaine de coexistence dans laquelle un fluide monophasique peut exister mais où il est extrêmement sensible à la moindre perturbation.
- Au dessus de l'isotherme critique : la compressibilité est toujours positive, et le fluide est monophasique. Plus on s'approche du point critique, plus la pente des isothermes tend vers zéro et le fluide devient de moins en moins stable. En traversant le point critique, le signe de la pente s'inverse et le fluide se retrouve dans un état

mécaniquement instable. Il se sépare alors en deux phases qui, individuellement, retrouvent la condition de stabilité (3).

- Au point critique : il est défini comme le point où la stabilité mécanique devient indifférente, ce qui se traduit par :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T(T_c, P_c) = 0 \quad (\text{compressibilité infinie}) \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T(T_c, P_c) = 0 \quad (\text{point d'inflexion sur l'isotherme critique}) \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3}\right)_T(T_c, P_c) > 0 \quad (\text{stabilité au long de l'isotherme critique}) \quad (6)$$

La première équation d'état représentant la relation entre la pression, la température et le volume, est apparue au XIX<sup>ème</sup> siècle. Elle est appelée l'équation du gaz parfait :

$$Pv = RT \quad (7)$$

Malheureusement, cette équation est applicable seulement aux gaz à très faible pression.

La faiblesse de l'équation du gaz parfait réside dans le fait qu'elle ne prend pas en compte les interactions entre les molécules.

Les molécules sont soumises à deux contraintes opposées : des forces d'attraction (importantes dans le cas du liquide où les molécules sont proches les unes des autres), et des forces de répulsion (importantes dans le cas du gaz où les molécules sont éloignées les unes des autres)

Van der Waals [9] fut le premier à inclure les notions d'interaction entre les molécules.

### I – 2.1. Les équations d'état cubiques

Van der Waals a amélioré l'équation du gaz parfait en introduisant un terme d'attraction moléculaire,  $\frac{a}{v^2}$ , et en corrigeant le volume réel occupé par les molécules par le volume minimal incompressible occupé physiquement par les atomes  $v-b$ . L'équation de Van der Waals s'écrit alors sous la forme :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \quad (8)$$

$a$  désigne le paramètre d'attraction et  $b$  le covolume molaire.

La détermination de  $a$  et  $b$  s'effectue au point critique caractérisé par les équations (4, 5 et 6).

Ainsi, on trouve :

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (9)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (10)$$

Cette modification prend en compte à la fois la répulsion et l'attraction des molécules. Ceci rend l'équation capable de représenter des phases liquides et vapeurs.

De nombreuses modifications ont été apportées à l'équation de Van der Waals pour améliorer le terme attractif. Ces équations ont été appelées les *équations cubiques* car le développement de l'équation en volume fait apparaître une dépendance de degré 3.

Il existe de nombreuses équations d'état cubiques. Le Tableau 1 en représente quelques unes, parmi celles les plus utilisées. Le terme  $a(T)$  signifie que les auteurs ont considéré  $a$  dépendant de  $T$ .

Auteurs	Equation
Redlich et Kwong (RK) (1949) [10]	$P = \frac{a(T_c)}{RT^{1.5}(v+b)}$
Soave (SRK) (1972) [11]	$P = \frac{a(T)}{RT(v+b)}$
Peng et Robinson (PR) (1976) [12]	$P = \frac{a(T)v}{RT[(v+b)v+(v-b)b]}$
Fuller (1976) [13]	$P = \frac{a(T)}{RT(v+cb)}$
Heyen (1980) [14]	$P = \frac{a(T)v}{RT[v^2 + (b(T)+c)v - b(T)c]}$
Schmidt et Wenzel (1980) [15]	$P = \frac{a(T)v}{RT[v^2 + ubv + wb^2]}$
Harmens et Knapp (1980) [16]	$P = \frac{a(T)v}{RT(v^2 + cbv - (c-1)b^2)}$
Kubic (1972) [17]	$P = \frac{a(T)v}{RT(v+c)^2}$
Patel et Teja (PT) (1982) [18]	$P = \frac{a(T)v}{RT[v(v+b)+c(v-b)]}$
Adachi et al. (1983) [19]	$P = \frac{a(T)v}{RT[(v-b^2)(v+b^3)]}$
Trebble et Bishnoi (TB) (1987) [20]	$P = \frac{a(T)v}{RT[v^2 + (b+c)v - (bc+d^2)]}$

**Tableau 1. Les principales équations cubiques utilisées.**

## I – 2.2. Modifications du terme attractif : les fonctions « alpha »

Le calcul des tensions de vapeur de composants purs nécessite la variation du terme attractif avec la température et qu'il ne soit dépendant que des températures et pressions critiques. Pour cela, nous réécrivons l'expression du paramètre attractif  $a$  en fonction du paramètre  $a_c$  (calculé au point critique) et de la fonction « alpha » :

$$a = a_c \alpha(T) \quad (11)$$

La Figure 3 représente le comportement de la fonction alpha en fonction de la température réduite  $T_R = T/T_c$ .  $\alpha$  tend vers zéro pour les hautes températures (l'agitation thermique l'emporte sur les interactions attractives),  $\alpha$  égal à 1 pour  $T_R = 1$  (point critique) et  $\alpha$  tend vers l'infini lorsque la température tend vers 0 (les molécules immobiles s'attirent plus fortement).

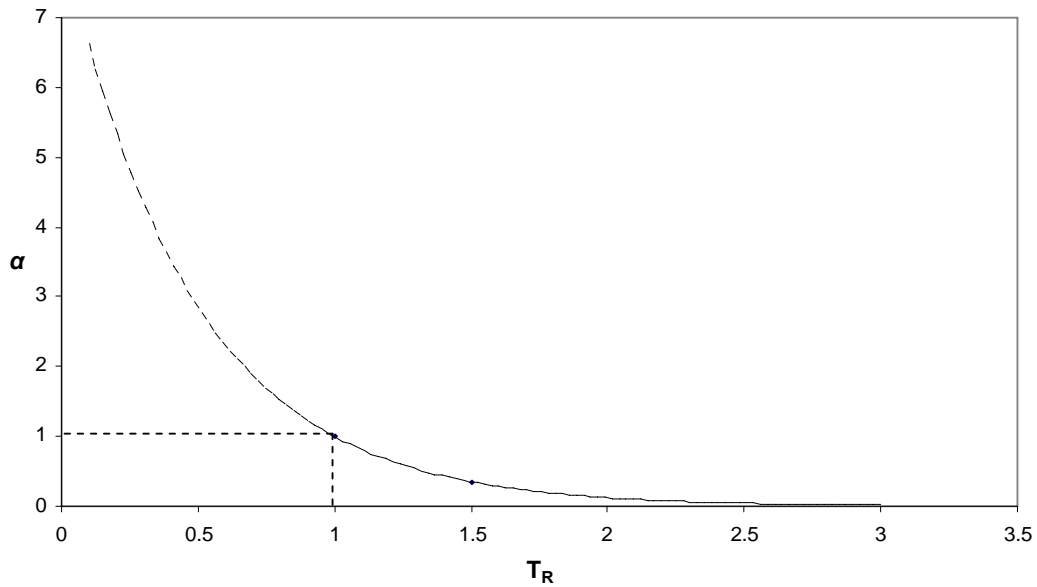


Figure 3. Variation de la fonction alpha en fonction de  $T_R$ .

Le Tableau 2 représente les fonctions alpha les plus utilisées.  $\omega$  est le facteur acentrique de Pitzer, il permet de rendre compte de l'écart à la sphéricité des molécules et est donné par l'équation :

$$\omega = \log_{10} \left( P_R^{sat} \right)_{\text{fluide simple } T_R=0.7} - \log_{10} \left( P_R^{sat} \right)_{T_R=0.7} \quad (12)$$

Auteur	Fonction alpha	paramètres
Soave [11]	$\left[ 1 + m \left( 1 - T_R^{1/2} \right) \right]^2$	$m = 0.47830 + 1.6337\omega - 0.3170\omega^2 + 0.760\omega^3$
Peng et Robinson [12]	$\left[ 1 + m \left( 1 - T_R^{1/2} \right) \right]^2$	$m = 0.374640 + 1.542260\omega - 0.26992\omega^2$

Stryjek et Vera [21]	$\left[1 + m(1 - T_R^{1/2})\right]^2$	$m = c_0 + c_1(1 + T_R^{0.5})(0.7 - T_R)$ $c_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2$ $+ 0.0196554\omega^3$ $C_l$ ajustable à partir des données expérimentales
Mathias et Copeman [22]	$\left[1 + c_1(1 - T_R^{0.5}) + c_2(1 - T_R^{0.5})^2 + c_3(1 - T_R^{0.5})^3\right]^2$	$c_1, c_2, c_3$ paramètres ajustables
Trebble et Bishnoi [20]	$\left[1 + c_1(1 - T_R^{0.5})\right]^2$	$C_1$ paramètre ajustable
Melhem et al [23]	$\exp\left[m(1 - T_R) + n(1 - T_R^{0.5})^2\right]$	$m, n$ paramètres ajustables

**Tableau 2. Les fonctions alpha les plus utilisées.**

### I – 2.3. Les mélanges

La plupart des opérations du génie chimique portent sur les mélanges de fluides. Il est alors indispensable de pouvoir correctement déterminer les propriétés thermodynamiques des mélanges.

Un mélange est l'addition d'espèces chimiques différentes. Chacun des constituants du mélange est pris dans l'état de référence corps pur, à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange.

Le volume du mélange est calculé théoriquement en ajoutant les volumes des différentes espèces chimiques. Nous obtenons la relation suivante :

$$V = \sum_i V_i \quad (13)$$

où  $i$  désigne le constituant  $i$  dans le mélange. En introduisant le volume molaire partiel de chaque constituant  $\bar{v}_i$  défini par la relation 14, nous obtenons le volume par la relation 15 :

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (14)$$

$$V = \sum_i N_i \bar{v}_i \quad (15)$$

Cette expression ne s'applique qu'aux mélanges idéaux en raison des interactions entre les molécules des différents constituants.

## I – 2.4. Les grandeurs d'excès

Expérimentalement, l'expression du volume (14) n'est pas applicable car on a constaté un écart plus ou moins grand entre le volume mesuré expérimentalement et le volume donné par l'expression précédente. Cet écart appelé « volume d'excès » caractérise le fait que le mélange n'est pas idéal. De la même manière pour les autres propriétés thermodynamiques il y a des écarts à l'idéalité caractérisés par des grandeurs d'excès.

$$V^E = V - V^{id}, H^E = H - H^{id}, G^E = G - G^{id}, S^E = S - S^{id}.$$

L'exposant <sup>id</sup> caractérise le mélange idéal.

Ainsi nous définissons les différentes grandeurs de mélanges par les relations (16) à (19) :

$$V^M = V - \sum_i n_i v_i^0 \quad (16)$$

$$H^M = H - \sum_i n_i h_i^0 \quad (17)$$

$$S^M = S - \sum_i n_i s_i^0 \quad (18)$$

$$G^M = G - \sum_i n_i g_i^0 \quad (19)$$

## I – 2.5. Les règles de mélanges

Les règles de mélanges doivent pouvoir prendre en compte les caractères idéaux et non idéaux des solutions. L'objectif de ces règles est de recalculer les paramètres a et b dans les équations cubiques en considérant l'influence mutuelle des différents composants.

Les premières règles de mélanges sont celles de van der Waals et sont appelées « règles de mélanges classiques ». Elles sont données par les relations (20) (21).

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (20)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (21)$$

$$\text{où } a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12})$$

$k_{ij}$  est appelé paramètre d'interaction binaire ou constante de découplage.

De nombreuses règles de mélanges plus évoluées ont été développées [24, 25]. Leurs auteurs ont pris en compte des modèles basés sur le calcul des coefficients d'activité (enthalpie libre d'excès) et sur des modèles par équation d'état.



## I – 2.5. Les équations d'état dérivées du développement du Viriel : BWR(S)

Le facteur de compressibilité  $Z$  ( $Z = \frac{Pv}{RT}$ ) a été repris en développement en série de  $\frac{1}{v}$ , appelé *développement du Viriel*.

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad \text{où} \quad Z = 1 + B.\rho + C.\rho^2 + D.\rho^3 + \dots$$

Les coefficients  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , sont pour un corps pur, fonctions de la température et appelés second, troisième et quatrième coefficients du Viriel.

Benedict et al. [26] propose une relation de 6<sup>ème</sup> degré appliquée aux hydrocarbures légers (équation BWR), sous la forme :

$$P = RT.\rho + \left( B_0.RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right).\rho^2 + (b.RT - a).\rho^3 + a.\alpha.\rho^6 + \frac{c.\rho^3}{T^2} \cdot (1 + \gamma.\rho^2) \exp(-\gamma.\rho^2)$$

Les paramètres  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$  et  $\gamma$  sont spécifiques aux composés étudiés et leurs déterminations doivent suivre une méthodologie particulière et complexe.

Plusieurs modifications ont été apportées à cette équation [27, 28]. Une des plus connue est la modification de Starling [29] qui a introduit trois paramètres supplémentaires ( $D_0$ ,  $E_0$  et  $d$ ) :

$$p = RT\rho + \left( B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right)\rho^2 + \left( bRT - a - \frac{d}{T} \right)\rho^3 + \alpha \left( a + \frac{d}{T} \right)\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2)$$

Cette modification améliore le calcul des propriétés thermodynamiques dans la région où la température réduite est inférieure à 0.3. La précision du calcul de la masse volumique est meilleure qu'avec les équations d'état cubiques. En revanche, elle représente moins bien la région autour du point critique.

Les paramètres de cette équation sont ajustables sur des données expérimentales. Mais ils peuvent aussi être déterminés à partir de coordonnées critiques.

## I – 2.6. Représentation des données PVT par les réseaux de neurones.

### I – 2.6.1. Introduction

Un réseau de neurones (Artificial Neural Network) est un outil de représentation mathématique des données. Son modèle de conception est inspiré du fonctionnement des vrais neurones. Il est en général composé d'une succession de couches dont chacune prend ses entrées sur les sorties de la précédente (voir Figure 4). Chaque couche est composée des neurones prenant leurs entrées des neurones des couches précédentes. Les neurones d'une

couche sont liés avec tous les neurones de la couche précédente et ceux de la suivante mais ils ne sont pas liés entre eux. Les liens entre les neurones deviennent plus intenses lorsqu'il y a plus d'influence entre les deux neurones. Ces intensités concrétisées par des valeurs numériques appelées *poids* sont multipliées par les valeurs des neurones de la couche précédente et ajoutées pour définir l'entrée des neurones de la couche suivante, voir Figure 5.

Le neurone est représenté par une fonction mathématique « seuil ». Cette fonction indique l'état de l'activation du neurone. Cette fonction retourne une valeur 1 si la somme des valeurs des entrées est supérieure à un seuil. L'inconvénient d'une telle fonction est sa discontinuité qui n'est pas souhaitable en méthode numérique. Pour cette raison cette fonction a été remplacée par une fonction continue dont les plus connues sont les fonctions sigmoïdes exponentielles et les fonctions linéaires.

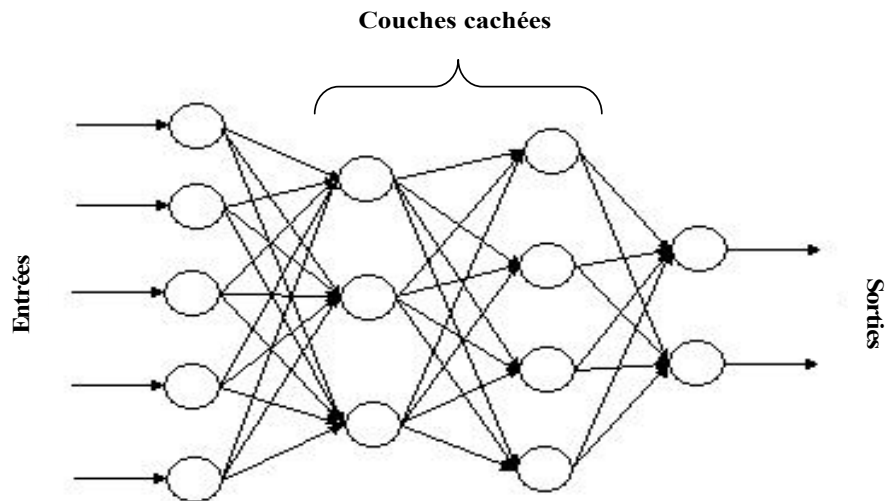


Figure 4. Structure générale d'un réseau de neurones.

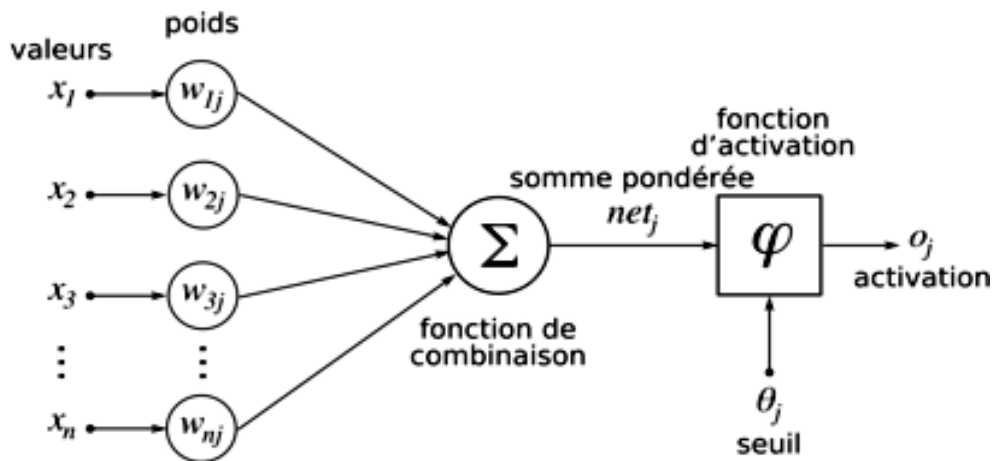


Figure 5. Structure d'un neurone.

Trois types de couche se trouvent dans un réseau de neurone : la couche d'entrée, la couche de sortie et les couches cachées.

La couche d'entrée contient autant de neurones que de paramètres d'entrée à prendre en compte. La couche de sortie contient autant de neurones que de sorties attendues. Les couches cachées, ainsi que le nombre de neurones de chaque couche, sont déterminés par le besoin.

L'utilisation d'un réseau de neurones nécessite deux phases bien distinctes. La première, appelée phase d'apprentissage, consiste à définir les valeurs des poids entre les neurones. Pour ce faire, des données connues sont soumises au réseau et en fonction de l'erreur obtenue, les poids sont corrigés en suivant un algorithme appelé « algorithme de rétro propagation ».

La deuxième phase est une phase de validation où le réseau est testé sur des ensembles de données qui n'ont pas été utilisés pendant la phase d'apprentissage.

### I – 2.6.2. Les réseaux de neurones dans la littérature

L'utilisation des réseaux des neurones pour la représentation des propriétés thermodynamiques est apparue pour la première fois en 1993. Elle a ensuite été suivie par plusieurs auteurs comme le montre le Tableau 3.

Auteur	Application
Lee et Chen (1993) [30]	Prédiction des propriétés thermodynamiques (température d'ébullition, température critique, ...)
Normandin et al. (1993) [31]	Analyse de données PVT
Cherqaoui et al. (1994) [32]	Prédiction des propriétés thermodynamiques (température d'ébullition, température critique, ...)
Laugier et al. (1994) [33]	Prédiction ELV
Petersen et al (1994) [34]	Prédiction contribution de groupe (ELV)
Sharma et al. (1999) [36]	Prédiction ELV
Alvarez et al. (1999) [35]	Règle de mélange (ELV)
Scalabrin et al. (2002) [37]	Equation d'état
Laugier et Richon (2003) [38]	Représentation PVT
Rivollet (2005) [8]	Représentation PVT

**Tableau 3. Quelques références d'utilisation de réseaux de neurones pour le calcul de propriétés thermodynamiques.**

Comme nous l'avons vu, l'importance des équations d'état réside dans leur capacité de prédire l'état de la matière et calculer d'autres propriétés de la matière en connaissant, seulement, deux variables indépendantes et à l'aide des données expérimentales.

En effet, les données expérimentales sont nécessaires pour ajuster les paramètres des équations d'état.

Il existe plusieurs techniques pour mesurer les propriétés volumétriques. Ces techniques, ainsi que leurs méthodes de classification, sont présentées dans le paragraphe suivant.

### **I – 3. Les principales distinctions entre techniques expérimentales de mesure de propriétés volumétriques**

On classe les techniques expérimentales par plusieurs méthodes :

- Méthodes analytiques/synthétiques :

Dans les méthodes analytiques, on analyse la composition des phases du mélange dans les conditions de mesures souhaitées (température, pression). Au contraire, dans les méthodes synthétiques, on n'analyse pas la composition du fluide en cours de manipulation. La composition globale doit être connue dès la préparation du fluide/mélange.

- Méthodes dynamiques/statiques :

On distingue entre les deux méthodes si la circulation du fluide étudié est forcée ou pas. Dans une méthode dynamique, on atteint un quasi équilibre, les mesures se font à tout moment de l'expérience. Dans une méthode statique, le fluide est introduit dans une cellule agitée pour atteindre l'équilibre thermodynamique, les mesures se font à l'équilibre.

- Méthodes en circuit ouvert/ fermé :

Une méthode est dite en circuit ouvert lorsque de la matière est échangée avec l'extérieur. A l'inverse, la conservation de la matière pendant les mesures conduit à une méthode en circuit fermé. Dans ce cas, la conservation de la matière n'est pas respectée lors des prélèvements d'échantillons, c'est pour cela que les échantillons doivent avoir la taille la plus faible possible pour ne pas perturber l'équilibre thermodynamique.

- Méthodes directes/indirectes :

Certaines propriétés physiques peuvent être mesurées directement par des capteurs spécifiques, comme la température (thermocouple, sondes de platine, ...) et la pression (capteurs inductifs, capteurs à jauges de contraintes, ...). D'autres propriétés ne sont pas mesurées directement, mais pour obtenir leurs valeurs on utilise d'autres propriétés intermédiaires, comme la mesure de la période de vibration dans un densimètre à tube vibrant pour connaître la masse volumique du fluide.

### **I – 3.1. Différentes méthodes de mesures des propriétés volumétriques**

*Méthode à volume constant, piézomètre:* elle a été appliquée pour des mesures de pression de vapeur et des propriétés volumétriques dans différentes études [39, 40, 41]. Cette méthode consiste à déterminer la masse volumique en divisant la masse du fluide introduit dans une cellule en forme de sphère par son volume. Le volume de la cellule est étalonné avec l'eau pure, puis présenté en fonction de la température et de la pression. La cellule et le transmetteur de la pression sont immergés dans un bain thermostaté à la température de mesure.

*Méthode Isochore (Burnett):* la particularité de la méthode Burnett est que pour déterminer la compressibilité des fluides il est nécessaire d'avoir des mesures de la température et de la pression. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Burnett [42] en 1936.

Cette technique a été longtemps utilisée par Magee et al [43] pour étudier les propriétés volumétriques de méthane et d'hydrogène à température cryogénique. Les propriétés d'équilibre sont obtenues grâce à la discontinuité de l'isochore (inflexion) lors de changements de phases. Straty et Palavra [44] ont proposé un nouveau type d'appareil qui fonctionne à haute température et avec des fluides corrosifs.

Cette méthode exige des mesures de pression extrêmement précises. En principe, elle consiste à mesurer la pression à différentes températures.

*Le pycnomètre :* cette méthode est utilisée depuis de longues années. Son principe consiste à mesurer la masse volumique par pesée d'une cellule de volume connu.

Le pycnomètre est suspendu sur une balance électronique et tous les deux sont immergés dans un environnement d'hélium. Un capillaire flexible relie le pycnomètre à l'indicateur de pression, au système de pressurisation, à la vanne d'alimentation et à la pompe à vide. Ce tube reste attaché au pycnomètre lors des pesées. Un fluide d'une masse volumique connue (généralement le mercure) est utilisé pour étalonner le volume de la cellule. La masse volumique est déterminée en divisant la masse mesurée par le volume de la cellule.

Cet appareil a été développé par Douslin et al [45] pour être utilisé dans une large gamme de pressions et températures.

*Technique basée sur le principe d'Archimède* : cette méthode a été proposée par Reding [46] et Grigor et Steele [47], elle est basée sur le principe que la force s'exerçant sur une sphère immergée est proportionnelle à la masse volumique du fluide dans lequel elle est plongée.

*Technique utilisant l'indice de réfraction* : l'indice de réfraction dépend directement du nombre de molécules présentes et peut être utilisé pour décrire le comportement PVT du fluide. Cette technique est utilisée pour étudier les produits toxiques, réactifs ou corrosifs car elle utilise une très faible quantité du fluide et pour un temps de contact très court.

*Le densimètre à tube vibrant et la méthode statique avec cellule à volume variable*: ces deux techniques sont pratiquées dans notre laboratoire et ont été utilisées pour faire des mesures pour ce travail. Elles sont largement détaillées dans les paragraphes qui suivent.

Les incertitudes de ces différentes méthodes sont présentées dans l'annexe 1.

### **I – 3.2. La cellule à volume variable**

Cette technique expérimentale est utilisée dans notre laboratoire de recherche [1, 2, 3, 4, 5].

Le principe de cette technique est de suivre l'évolution de la pression du système en fonction du volume pour une température et une composition données (méthode synthétique). Ainsi, nous obtenons une courbe  $P = f(V)$ . Cette courbe a la particularité de présenter un point de cassure dû à la différence de compressibilité entre les phases liquide et vapeur. Les coordonnées de ce point de cassure correspondent à la pression de bulle et au volume liquide saturé du mélange.

#### **I – 3.2.1. Description de l'appareillage**

La cellule d'équilibre (1) est disposée dans une enceinte thermostatée (7). Sur cette cellule sont connectés différents organes (Figure 6) qui sont :

Le capteur de déplacement (2, 3), les thermocouples (11) et le capteur de pression (12).

Hormis le dispositif de remplissage de la cellule d'équilibre (15, 14), il y a également un dispositif, supportant des aimants permanents, entraîné par une poulie tournante permettant de générer un champ magnétique (8) nécessaire à l'agitation de la cellule. Sur la figure 7 nous pouvons également voir le circuit du fluide de pressurisation (6, 4) ainsi que le circuit de mise sous vide (9).

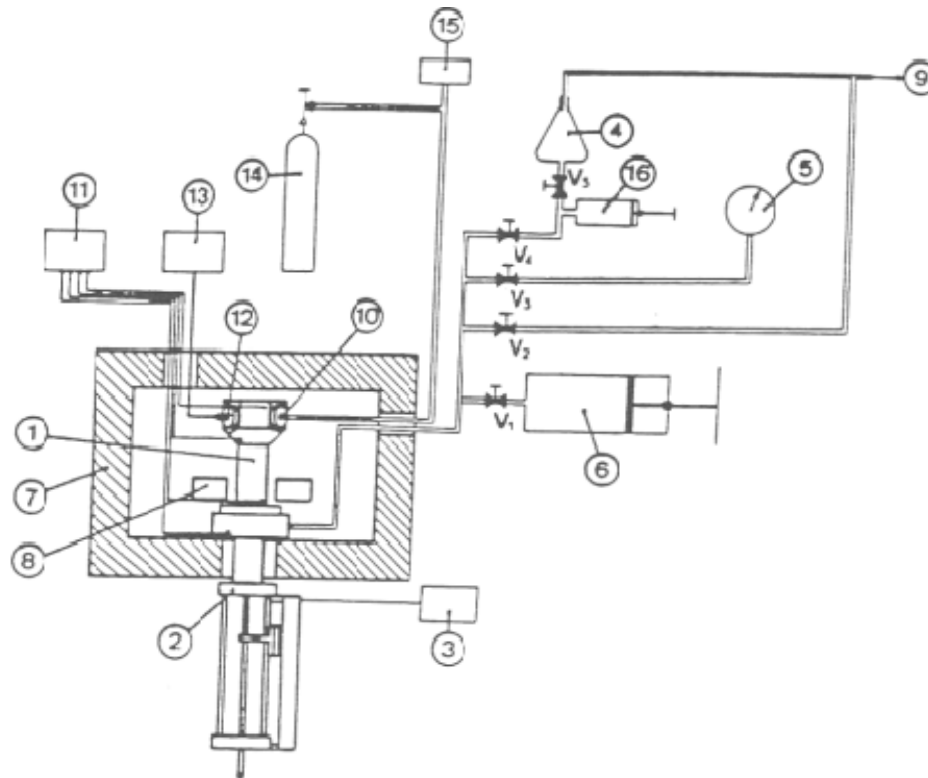


Figure 6. L'ensemble de l'appareillage de la cellule à volume variable.

**Légende :**(1) : cellule d'équilibre ; (2) : support de capteur ; (3) : électronique du capteur de déplacement ; (4) : réserve de fluide hydraulique ; (5) : manomètre ; (6) : presse hydraulique ; (7) : enceinte thermostatée ;(8) : solénoïdes créant le champ magnétique tournant ; (9) : circuit de vide ; (10) : vanne de remplissage ; (11) : électronique des thermocouples ; (12) : capteur de pression ; (13) : électronique du capteur de pression ; (14) : cylindre de produit à étudier (R32, r290 ou R227ea) ; (15) : manomètre digital et réserve ; (16) : presse hydraulique basse pression.

### I – 3.2.2. Description de la cellule

La cellule d'équilibre (Figure 7 ) est constituée d'un corps métallique contenant une cloison mobile (un piston (2)) séparant le fluide à étudier du fluide de pressurisation (le n-octane car c'est un fluide très peu compressible dans un large domaine de pression et de température). La température est assurée par un thermostat à air.

Le corps de la cellule se présente sous la forme d'un cylindre creux pourvu d'une chambre interne cylindrique dont le volume peut varier par déplacement d'un piston sous l'action d'un fluide de pressurisation. Le capteur de pression à membrane affleurante (5) (SEDEME 250 bars) et la vanne d'alimentation (8) sont implantés sur la tête de cellule. L'étanchéité du piston est assurée par un joint torique. L'agitateur magnétique (7) est entraîné par un champ magnétique tournant de l'extérieur. La tige métallique (3) sous le piston (2) permet de suivre

et de mesurer le déplacement de celui-ci à l'intérieur de la cellule par rapport à sa position de référence en position basse en butée contre l'écrou d'arrêt (6).

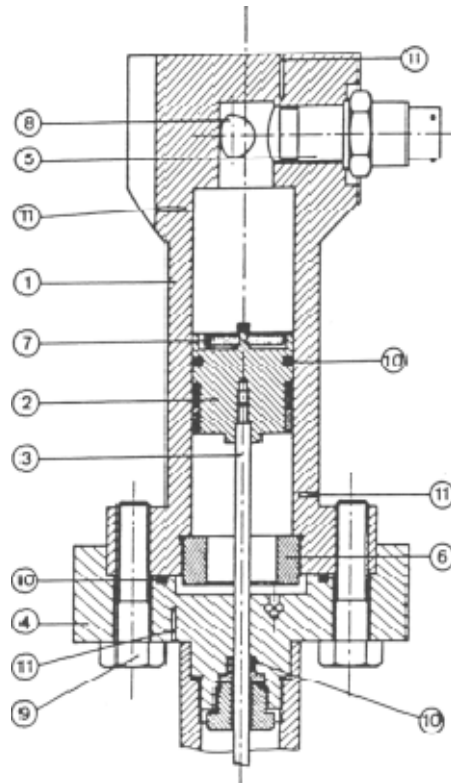


Figure 7. La cellule à volume variable.

**Légende :** (1) : corps de la cellule d'équilibre ; (2) : piston ; (3) : sonde de repérage du niveau du piston ; (4) : bride de pressurisation ; (5) : capteur de pression à membrane affleurante ; (6) : écrou de blocage du piston en position basse ; (7) : agitateur magnétique ; (8) : emplacement de la vanne d'alimentation ; (9) : vis de bridage ; (10) : joints toriques d'étanchéité ; (11) : puits thermométriques.

Parmi ces technologies de mesure des propriétés volumétriques, le densimètre à tube vibrant est le plus utilisé dans le cadre du laboratoire CEP/TEP. Cet appareil sert à faire des mesures simultanées des propriétés volumétriques et d'équilibre entre phases. Il était le sujet de plusieurs thèses soutenues dans le laboratoire [6, 7 et 8]. A l'heure actuelle, nous pouvons acquérir d'environ plus que 3000 valeur de données PVT pour un seul isotherme.

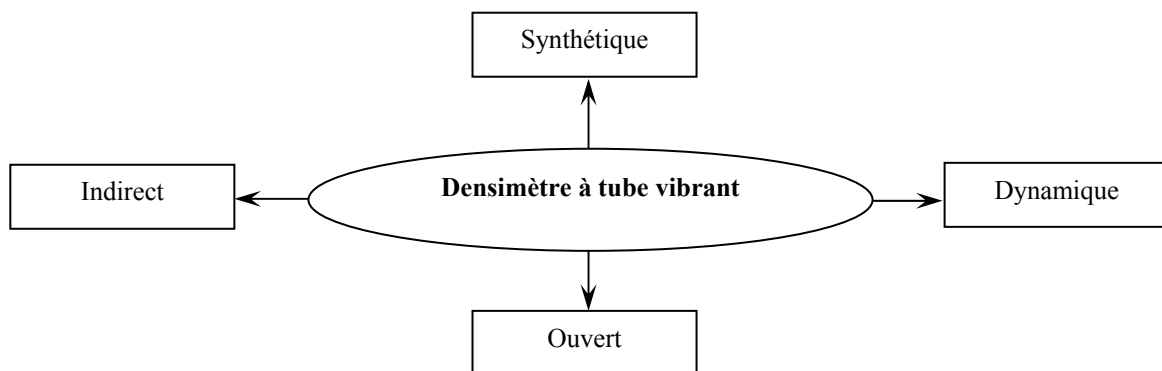
Cet appareil travaille à des pressions allant de vide jusqu'à 70 MPa et à des températures variant de 253.15 K à 423.15 K.

Ces conditions extrêmes de travail montrent un grand risque à la sécurité des opérateurs. Pour cette raison, et pour des raison d'amélioration de productivité de l'appareil, l'automatisation



du densimètre à tube vibrant utilisé dans le laboratoire CEP/TEP était l'essentiel but de ce présent travail.

La Figure 8 montre la classification du densimètre à tube vibrant utilisé dans le cadre du laboratoire CEP/TEP : appareil synthétique (la composition globale du mélange est connue lors de la préparation du mélange), dynamique (on force le fluide à circuler dans le circuit), ouvert (il y a une échange de la matière avec l'extérieur) et indirect (concernant la masse volumique).



**Figure 8. Le densimètre à tube vibrant comme méthode expérimentale.**



## **Chapitre II**

**« Le densimètre à tube vibrant –description et automatisation»**



## II – 1. Principe

Le densimètre à tube vibrant est un appareil de mesures des propriétés PVT de corps purs et de mélanges monophasiques [7]. Il se base sur la mesure directe de la température et de la pression et indirecte de la masse volumique du fluide étudié.

L'élément principal du densimètre à tube vibrant est un tube en forme de U. Ce tube est fixé à ses extrémités dans une masse immobile. La partie en U du tube est soumise à une excitation magnétique. On peut présenter le tube vibrant par un ressort connecté à une masse, Figure 9. La période de vibration dépend de la masse du tube, la relation entre la période de vibration et la masse du tube est présentée dans l'équation (22) [6, 7, 8]. A partir de la période de vibration et en connaissant la constante de raideur du ressort on peut connaître la masse volumique du fluide:

$$\tau = 2.\pi.\sqrt{\frac{M}{K}} \quad (22)$$

Avec :

$\tau$ : Période du tube (s);

M : masse totale du tube avec le fluide (kg);

K : constante de raideur du ressort équivalent.

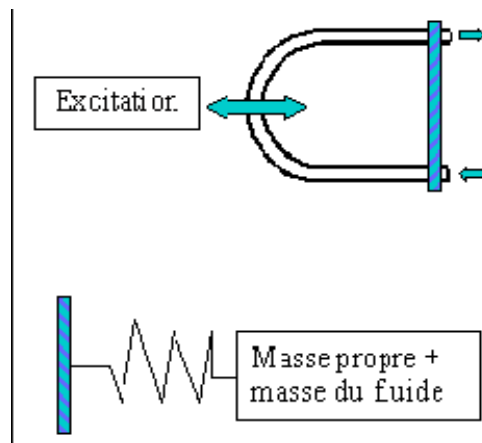


Figure 9. Principe du densimètre à tube vibrant

Kratky et al. [48] sont les premiers à présenter une méthode de détermination des masses volumiques de cette manière. L'appareil décrit est un tube vibrant en verre sur lequel sont collés des aimants. Le tube est positionné entre deux bobines. Un courant électrique circule dans la première bobine créant un champ magnétique et faisant vibrer le tube grâce aux aimants. La période de vibration du tube est déduite à l'aide d'un oscillateur à quartz relié aux bobines par un circuit électrique.

Plusieurs laboratoires se sont intéressés à cette méthode après sa commercialisation par la société Anton Paar<sup>TM</sup>. Les améliorations ont été apportées surtout sur la précision des mesures en phase vapeur et aussi sur la méthode de déduction de la masse volumique du fluide étudié à partir de la période de vibration [49, 50, 51, 52, 53, 54].

Bouchot et Richon [7] présentent des résultats sur une méthode semi empirique de détermination de la masse volumique en fonction de la période. Cette méthode, utilisée au cours de ce travail, est détaillée au II – 4.2.

## II – 2. Description de l'appareillage

Le densimètre décrit dans ce paragraphe résiste à des mesures jusqu'à une pression de 70 MPa. Il a été réalisé suite à la thèse de Fabien Rivollet [8]. F. Rivollet a développé cet appareil à partir d'un densimètre permettant de faire des mesures jusqu'à 40 MPa. Les améliorations essentielles apportées à cet appareil sont (Figure 10) :

- la mise en place de parties résistantes à des pressions allant jusqu'à 70MPa ;
- la mise en place de matériaux résistants aux fluides corrosifs (H<sub>2</sub>S par exemple) ;
- le déplacement du tube vibrant de l'intérieur du bain principal à l'extérieur ;
- l'installation de la plupart des parties des circuits dans le bain principal.

D'après la Figure 10 , le tube vibrant (forme en U) possède une double paroi qui permet la circulation d'un fluide thermostaté afin de réguler la température au sein du tube. Un second bain permet de régler la température du circuit externe au tube vibrant. Un contrôle précis des températures des deux bains (le bain principal et le bain du tube vibrant) permet d'avoir une faible différence de température entre les deux bains ce qui permet de garantir que les premiers changements de phase ont lieu dans le tube vibrant (une température du bain principal est supérieure/inférieure à celle du bain du tube vibrant lors de la détermination de la pression de point de rosée/bulle respectivement). Ce second bain sert aussi à diminuer les pertes thermiques du fluide caloporteur de l'enveloppe du tube [6, 7]. On introduit le fluide à étudier dans une cellule de chargement. La cellule est connectée en amont à une bouteille d'azote à haute pression (20 MPa) ou à un compresseur (dans le cas où l'on veut utiliser des pressions plus hautes que 20 MPa) et en aval au circuit de mesure. La cellule est construite pour supporter des pressions jusqu'à 70 MPa, elle est divisée en deux chambres séparées par un piston mobile, une chambre est connectée au fluide de pressurisation et l'autre contient le

fluide à étudier et connectée au circuit de mesure, voir Figure 11. Entre cette cellule et le tube, il y a un circuit tubulaire comprenant une vanne de précision et une vanne d'arrêt.

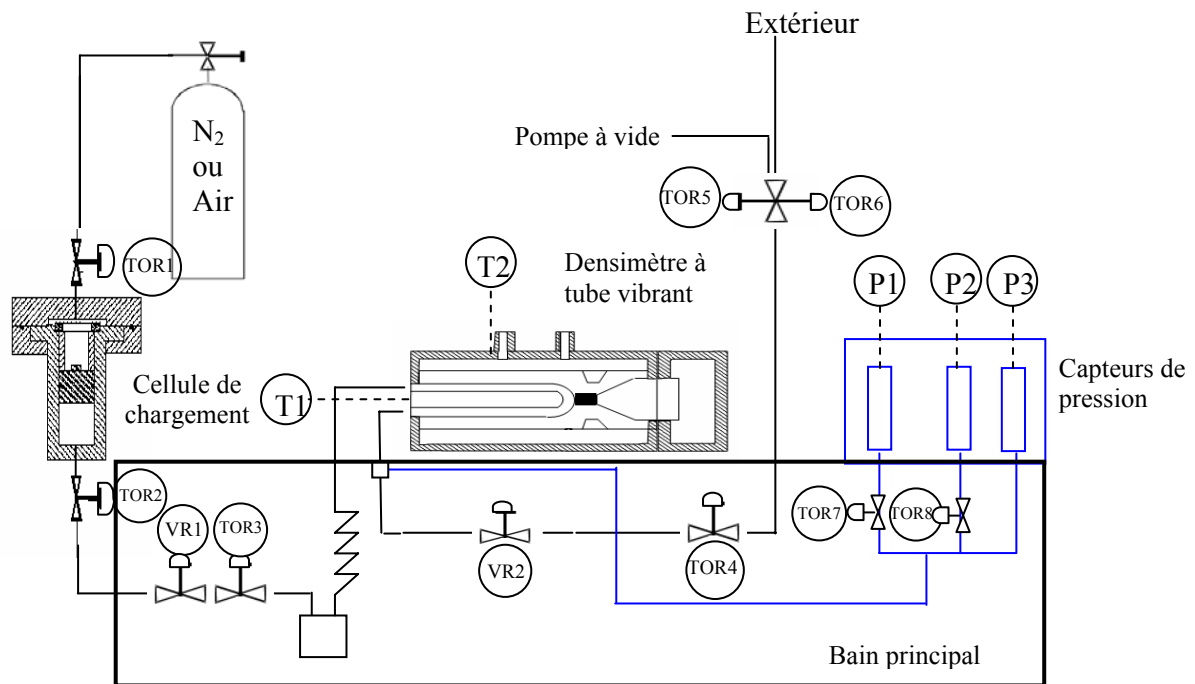


Figure 10. Le densimètre à tube vibrant (70 MPa)

En aval du tube vibrant, il y a trois circuits:

- Un circuit de mesure de pression composé d'une ligne directe entre la sortie du tube vibrant et l'entrée du capteur de haute pression (70 MPa). En amont de ce capteur, il y a deux lignes directes avec des vannes d'arrêt permettant de disposer de deux capteurs de pression complémentaires (5 MPa et 0.2 MPa) pour obtenir une bonne précision sur tout le domaine de pression (la sensibilité du capteur est proportionnelle à sa pression maximale supportée).

Un circuit de mise sous vide, d'échappement et de purge: sur la ligne en sortie du tube vibrant on a relié une double vanne qui permet l'utilisation d'une pompe à vide ou la redirection du fluide vers une cellule de purge ou vers une hotte d'évacuation. Une vanne de précision autorise une régulation du débit d'échappement.

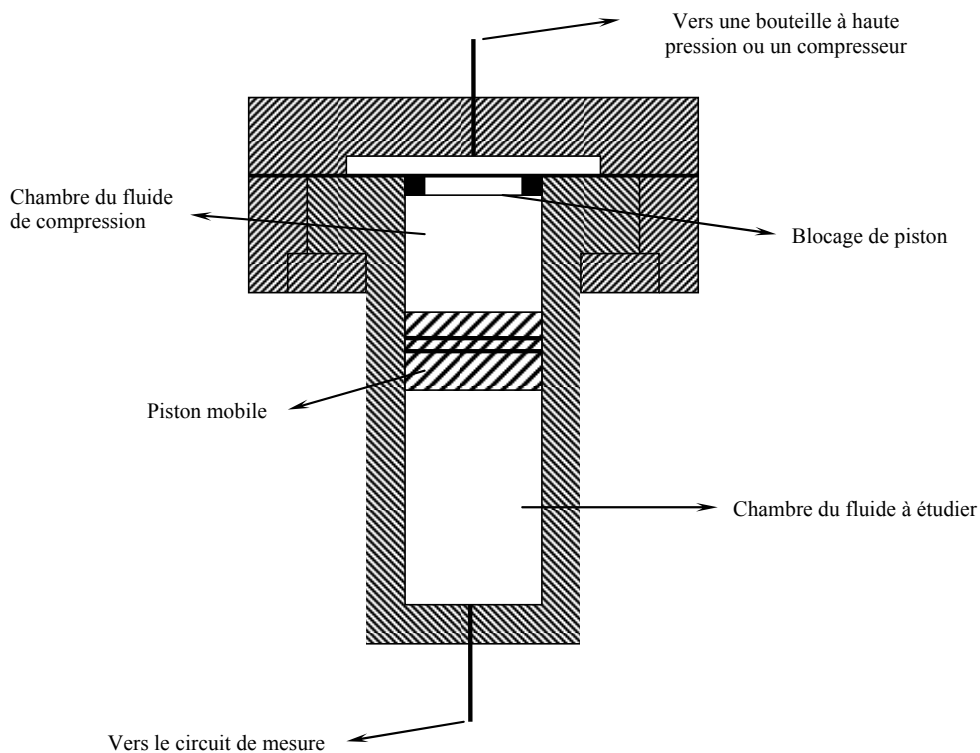


Figure 11. La cellule de chargement des fluides.

## II – 3. Protocole de mesure

Avant d'effectuer toute mesure sur un fluide par le densimètre, il faut d'abord étalonner les sondes de température et les capteurs de pression dans le domaine de travail (la procédure d'étalonnage est détaillée dans les paragraphes suivants). Ensuite il faut charger la cellule de chargement avec ce fluide et le pressuriser au dessus de sa pression de bulle (souvent très nettement au dessus pour bien déterminer la compressibilité du liquide).

Phase vapeur :

- mettre le tube vibrant à la température d'étude souhaitée, ainsi que le circuit de mesure de pression,
- régler la température du bain principal à une température légèrement supérieure à celle du tube vibrant (de l'ordre de 0,5 K) pour favoriser la condensation de la première goutte de fluide dans le tube vibrant,
- mettre le circuit sous vide et mesurer la période de vibration du tube,



- charger le fluide dans le circuit en ouvrant la vanne TOR2,
- fermer la vanne TOR2 et ouvrir TOR3, mais aussi VR1 très progressivement, et laisser la pression augmenter<sup>1</sup> jusqu'au palier de changement de phase.

Précautions :

- Juste avant 0.2 MPa, fermer la vanne (TOR 7) pour protéger le capteur de pression,
- Juste avant 5 MPa, fermer la deuxième vanne de protection (TOR8), ainsi que l'arrivée du produit (les vannes VR1 et TOR3).

Phase liquide :

- régler la température du bain principal à une température inférieure à celle du tube vibrant (de l'ordre de 0,5 K) pour favoriser la vaporisation du liquide dans le tube vibrant,
- diminuer progressivement la pression dans le circuit en ouvrant la vanne (TOR4) et aussi progressivement (VR2)
- purger pour garantir le transfert total du gaz en liquide,
- continuer à diminuer doucement la pression dans le circuit jusqu'au changement de phase,
- ouvrir la vanne TOR 8 afin de diminuer, lentement, la pression dans le circuit jusqu'à la pression atmosphérique et faire circuler le fluide vers la hotte.

## II – 4. Conversion de la période de vibration en masse volumique

La valeur récupérée du densimètre à tube vibrant de type DMA est la période ( $\tau$ ) de vibration du tube mesurée en seconde, il est donc nécessaire de la convertir en masse volumique ( $\rho=m/V$ ). Les relations de conversion des périodes en masses volumiques ont été développées au fur et à mesure de la demande d'une précision plus importante. Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes "classiques" qui utilisent des polynômes de faibles degrés, et une autre méthode semi empirique appelée Forced Path Mechanical Calibration (FPMC) développée par Bouchot et Richon [7] et basée sur l'étude du comportement mécanique du tube vibrant.

Ce travail est réalisé sur la méthode FPMC.

---

<sup>1</sup> Le changement de la pression est de l'ordre de 0.005 MPa/s pour garantir un quasi équilibre.

## II – 4.1. Les méthodes classiques

La période de vibration du tube est fonction de sa masse (la masse propre du tube et la masse du fluide dans le tube) (équation 22). Ce principe nous permet de représenter le tube vibrant en modèle mécanique pour obtenir une relation entre la masse du tube et sa période de vibration, voir paragraphe III.4.1.

La relation (22) pourrait être représentée, en posant  $M = M_0 + \rho \cdot V_i$  comme la suivante:

$$\tau = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{M_0}{K} + \rho \cdot \frac{V_i}{K}} \quad (23)$$

La connaissance du volume du tube  $V_i$ , de la raideur du tube  $K$  et de la masse propre du tube  $M_0$  nous permet de calculer la masse volumique du fluide à partir de la période de vibration.

Différents paramètres interviennent dans la détermination des paramètres du tube vibrant :  $V_i$ ,  $K$  et  $M_0$ , surtout la température et la pression. Pour cela, deux méthodes ont été développées pour calculer la masse volumique :

*La méthode discrète* : elle consiste à utiliser deux fluides de référence dont les propriétés volumétriques sont connues, généralement l'eau et l'azote, pour calculer les deux valeurs inconnues  $\left(\frac{M_0}{K} \text{ et } \frac{V_i}{K}\right)$ , à température et pression constantes, en appliquant la relation (23)

pour chacun des fluides. Cela impose de réaliser une mesure des deux fluides de référence pour chaque mesure du fluide étudié à température et pression constantes.

*Les méthodes continues* : elles permettent de conserver le sens physique des paramètres en définissant des fonctions  $V_i(P, t)$ ,  $K(P, t)$ . La relation (23) s'écrit comme suit :

$$\tau^2(P, t) = 4\pi^2 \cdot \left( \frac{M_0}{K(P, t)} + \rho(P, t) \cdot \frac{V_i(P, t)}{K(P, t)} \right) \quad (24)$$

Une approche empirique permet de donner des formes mathématiques aux fonctions  $V_i$  et  $K$ . Lagourette et al. [55] ont utilisé ce principe en utilisant l'eau comme fluide de référence et le vide.

## II – 4.2. Modèle d'étalonnage semi empirique FPMC (Forced Path Mechanical Calibration model)

Pour conserver le caractère physique du problème, un modèle semi empirique proposé par Bouchot et Richon [7] repose sur les lois de la mécanique concernant les déformations du tube vibrant en fonction de la température et de la pression.

L'expression de Bouchot et Richon [7] s'écrit :

$$\rho = \left( \frac{M_0}{L_{00}} \cdot \frac{1}{\pi \cdot r_i^2 \cdot \exp\left(\int_0^t \alpha(t) \cdot dt + \gamma_t \cdot P\right)} \right) \cdot \left( \frac{\Delta r^4}{\Delta r_0^4} \cdot \exp(-3 \cdot \gamma_t \cdot P) \cdot \frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (25)$$

Où :

$M_0$  : la masse propre du tube ;

$L_{00}$  : la longueur initiale du tube à une température 273.15K et une pression de 0 MPa

$\alpha$  : le coefficient de la dilatation linéique ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ ) ;

$\gamma_t$  : le coefficient d'expansion ( $\text{MPa}^{-1}$ ) ;

$t$  : la température en  $^{\circ}\text{k}$  ;

$P$  : la pression (MPa) ;

$r_i$  : le rayon du tube à la température  $t$  (cm) ;

$r_0$  : le rayon du tube à 273.15K ;

$\Delta r$  : la différence entre les rayons extérieur et intérieur du tube à la température  $t$  (cm);

$\Delta r_0$  : la différence entre les rayons extérieur et intérieur du tube à la température 273.15

K (cm);

$\tau$  : la période de vibration du tube (s) ;

$\tau_0$  : la période de vibration du tube à 273.15K.

En considérant des déformations tangentielles et radiales au sein du matériau, nous pouvons déterminer les valeurs des rayons internes et externes à partir du coefficient de Poisson, du module de Young, de la dilatation linéique et des valeurs nominales des rayons. Ces propriétés sont données dans le Tableau 4.

<b>Coefficient de Poisson</b>	$\nu_0 = 0.307$
<b>Module de Young</b>	$E(T) = 1.88E^6 + 1.174E^6 \cdot \left( \frac{1}{\exp\left(\frac{T-273.15}{298.15}\right)^{-1}} \right) - \frac{1}{\exp\left(\frac{T-273.15}{T}\right)^{-1}}$
<b>Coefficient de la dilatation linéique</b>	$\alpha_0 = 1.144E^{-5} + 9.697E^{-7} \cdot (T - 273.15) - 1.655E^{-11} \cdot (T - 273.15)^2 + 2.334E^{-14} \cdot (T - 273.15)^3$
$r_{i00} - r_{e00}$ (rayons nominaux) [cm]	0.1073 - 0.1588

**Tableau 4. Propriétés nécessaires pour l'utilisation de la méthode FPMC.**

Il y a deux paramètres qui doivent être déterminés par mesures continues sur le produit de référence, les rapports  $M_0/L_{00}$  et  $\gamma_t$ . Ces paramètres sont ajustés sur les données d'un seul fluide de référence pour toute la gamme de pression d'étude, à température constante.

Une isotherme du fluide de référence est réalisée pour chaque nouvelle température. Les paramètres d'étalonnage peuvent être obtenus à l'aide d'une méthode numérique en minimisant une fonction objectif basée sur la différence entre les masses volumiques calculées d'une part par la méthode FPMC et d'autre part par l'équation d'état dédiée.

Une deuxième référence est utilisée dans la méthode FPMC, c'est la période sous vide qui peut être obtenue par un simple vide primaire [7, 8].

## **II – 5. Détermination des erreurs expérimentales**

Un des aspects les plus importants de toute mesure expérimentale est la détermination de l'incertitude de la valeur mesurée.

La détermination de l'incertitude des mesures via les capteurs utilisés est une conséquence de l'étalonnage. La procédure d'étalonnage varie selon le type de capteur (température, pression, déplacement, etc.) mais tout suit la même logique : comparer les valeurs mesurées par les capteurs (valeurs lues) à celles mesurées par une "sonde de référence" (valeurs vraies) dans les mêmes conditions. En fait, la sonde de référence est un autre capteur plus précis et qui, par exemple, a été étalonné par un laboratoire certifié tel que le LNE.

### **II – 5.1. Etalonnage des sondes de température**

L'importance d'avoir une excellente précision de la température vient de ce qu'elle est une variable d'état également très importante, mais aussi, de sa forte influence sur le comportement mécanique du tube vibrant.

Deux températures sont importantes à mesurer dans le cadre de ce travail, la température du tube vibrant qui est considérée comme la température de mesure, et la température du bain principal qui sert à justifier les décalages locaux de température entre le tube vibrant et le bain principal (0.5 – 1 K supérieure ou inférieure à la température de mesure). Cette différence sert à garantir un changement de phase dans le tube vibrant.

Dans ce travail, nous avons amélioré la procédure d'étalonnage des sondes de température en contrôlant toute la procédure par un ordinateur à partir du changement de consigne et en lisant les valeurs de la température jusqu'au traitement graphique et calculs des paramètres d'équations de correction comme il est expliqué dans les paragraphes qui suivent.

### II – 5.1.1. Le principe d'étalonnage:

On étalonne les sondes de températures en utilisant une sonde de platine de référence, cette sonde de référence est étalonnée par un organisme habilité (Laboratoire National d'Essai – LNE. Paris, France) suivant le protocole ITS 90.

L'objectif de l'étalonnage est de mettre dans les mêmes conditions de température, les sondes à étalonner et la sonde de référence. Pour cela on utilise un bain thermostaté dans lequel est plongé un cylindre en laiton qui permet d'homogénéiser au mieux la température de consigne recherchée. Le cylindre en laiton comporte des trous permettant de guider les sondes à étalonner et la sonde de référence (la sonde étalon). Le trou de la sonde étalon est au milieu de ce cylindre, tandis que les autres sondes sont réparties autour d'elle (voir Figure 12), ce qui donne un temps d'inertie entre la sonde étalon et les sondes à étalonner dont nous parlerons plus tard.

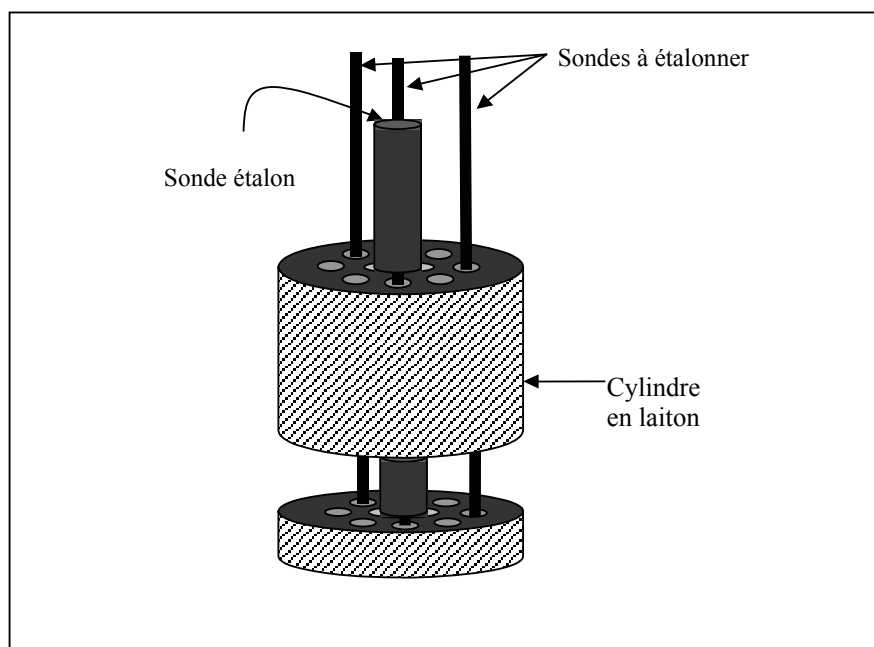


Figure 12. Le Cylindre d'étalonnage.

Le cylindre en métal sert de conducteur thermique afin d'avoir la meilleure homogénéisation de température en tout point. Au bout d'un temps de stabilisation donnée, on peut considérer

que les températures mesurées au même instant pour la sonde de référence et la sonde à étalonner sont identiques.

Les mesures de la température de la sonde étalon consistent à relever la valeur de sa résistance  $R(T_{90})$ . Chacun des relevés de résistance du thermomètre est rapporté à des mesures de résistance au point triple de l'eau (273.16 K) définissant ainsi un rapport sans dimension appelé résistance réduite, puis on applique plusieurs relations pour obtenir la température vraie [56].

Après avoir calculé la température vraie de la sonde de référence, on fait l'ajustement du premier et second degré entre les sondes à étalonner et la sonde de référence.

Pour cela il faut effectuer, pour chaque sonde, les étapes suivantes:

- Effectuer une régression ( $T_{\text{vraie}} = f(T_{\text{lue}}, T_{\text{lue}}^2)$  et  $T_{\text{ref}} = f(T_{\text{lue}})$ ) pour déterminer les coefficients d'ajustement;
- Calculer T à partir de la régression :  $T_{\text{cal}} = a.T_{\text{lue}}^2 + b.T_{\text{lue}} + c$  et  $T_{\text{cal}} = a.T_{\text{lue}} + b$ ;
- Tracer les écarts ( $T_{\text{vraie}} - T_{\text{cal}}$ ) en fonction de  $T_{\text{vraie}}$  pour déterminer la précision et l'équation de correction.

L'étalonnage consiste alors en la réalisation d'un ajustement du premier ou second degré entre les valeurs lues des sondes et la valeur vraie de la sonde étalon.

Le relevé des valeurs des sondes s'effectuait, précédemment, visuellement par l'opérateur. Ce qui conduisait à des erreurs à deux niveaux:

- Au niveau du jugement de la stabilité du système : l'opérateur jugeait, visuellement, le système stable une fois la valeur de la résistance est stable, or, un changement sur la résistance de l'ordre de 0.01  $\Omega$ , ce qui n'est pas évident à remarquer, peut effectuer un changement de l'ordre de 0.1 K sur la température.
- Au niveau du temps de relèvement : l'opérateur devait prendre les valeurs de toutes les sondes, ce qui peut prendre plusieurs secondes. Pendant ce temps, les valeurs des autres sondes ont pu évaluer.

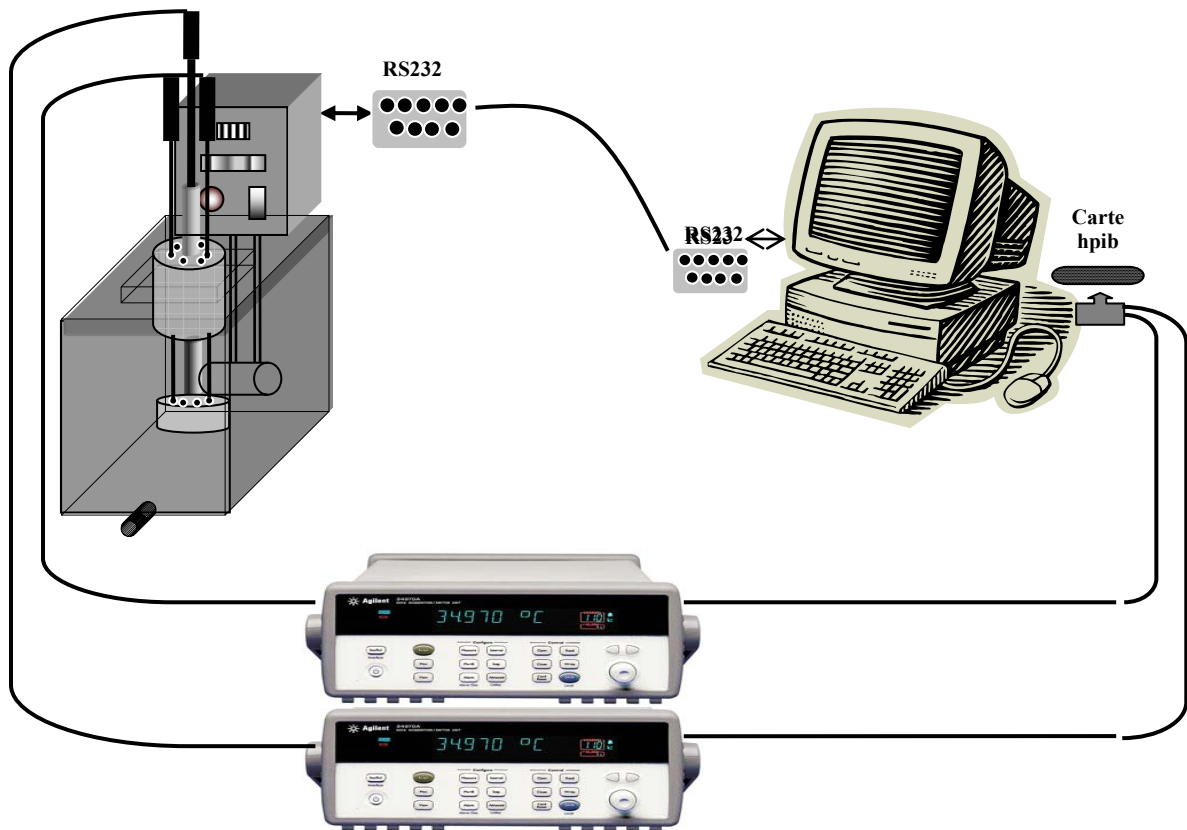
## **II – 5.1.2. La nouvelle procédure d'étalonnage des sondes de température :**

La nouvelle procédure consiste essentiellement à :

- juger la stabilité du système numériquement ;

- réduire le temps de la lecture des valeurs des sondes ;
- relever les valeurs, automatiquement, lors de la stabilité du système ;
- effectuer la régression et l'établissement des équations de correction numériquement ;
- réduire l'intervention humaine de la procédure.

Dans ce procédé, Figure 13, nous utilisons un micro-ordinateur relié aux appareils d'acquisition (HP 34970A et HP 34420A) via une carte HP-IB (IEEE-488). L'ordinateur est aussi relié au bain thermostaté via un port série (RS232C.) On contrôle le procédé par un programme écrit en langage Delphi Borland, ce programme sert aussi à lire les valeurs de température transmises par les appareils HP (Hewlett Packard) et à traiter les données pour obtenir le résultat final de l'étalonnage.



**Figure 13. Schéma d'automatisation d'étalonnage des sondes de température**

*Les appareils d'acquisition HP (Hewlett Packard):*

Deux appareils HP, le HP 34970A et le HP 34420A, sont connectés à l'ordinateur via une interface HP-IB (IEEE-488). L'avantage de cette interface est de pouvoir connecter plusieurs appareils d'acquisition sur la même carte.

L'appareil HP 34970A est un multimètre numérique de grande précision (6 ½ chiffres), et grande stabilité. Il sert à faire des mesures directes de thermocouples, de résistances détectrices de température (RTD), de tensions continues, de tensions alternatives, de résistances, de courants continus, de courants alternatifs, de fréquences et de périodes.

L'appareil HP 34420A est un nanovolt/micro-ohm-mètre hautes performances à 7 ½ chiffres pour mesurer des températures avec thermistances, thermocouples et RTD [57].

*Les bains HAAKE DC50 et Ruk90:*

Les appareils ont un système de gestion de la qualité selon la norme EN 29001. Ils sont opérationnels dès que la température de consigne a été paramétrée et que la protection de surchauffe a été réglée.

Les appareils sont équipés par interface RS232C pour les piloter à partir d'un ordinateur.

*Interface RS232C:*

L'interface RS232C utilise des lignes séparées pour l'émission et la réception des données. Cette communication s'effectue automatiquement au niveau du thermostat, alors qu'au niveau du PC, c'est l'utilisateur qui doit définir le sens des données pour la carte d'interface. La connexion entre l'ordinateur et l'interface RS232C peut être réalisée par un câble à 9 pôles ou un câble (25 et 9 pôles).

### **II – 5.1.3. Le programme d'étalonnage**

Le premier pas dans le procédé de l'automatisation, est de pouvoir dialoguer avec le bain via le port série RS232C. Pour cela nous avons utilisé les programmes "Agilent IO" fournies avec les appareils HP. Ces programmes nous aident à transmettre des commandes vers le bain, et lire toutes les informations disponibles d'après un dialogue PC – RS232C – Bain, l'interface et l'organigramme de ce programme se trouvent dans l'annexe 2.



## II – 5.1.4. Le temps d’inertie et la stabilisation des points de mesure

Le temps d’inertie correspond au retard de mesure de la température entre la sonde étalon et les sondes à étalonner.

Ce temps vient de l’emplacement central de la sonde étalon par rapport aux autres sondes dans le cylindre, voir Figure 12.

Alors, pendant l’étalonnage, pour être sûr que la sonde étalon et les sondes à étalonner mesurent la même température, il faut avoir une période de stabilisation plus grande que le temps d’inertie.

La méthode la plus simple pour mesurer le temps d’inertie est de procéder à des variations de température brusques et de mesurer les réponses des sondes, puis tracer les graphiques des sondes (thermogrammes, Figure 14) et enfin mesurer le retard entre les pics de la sonde étalon et celles des sondes à étalonner. Pour cela on a fait des pics maximaux en montant jusqu’à 333.15 K et des pics minimaux en descendant jusqu’à 298.15 K. La mesure de la température est effectuée toutes les 5 secondes pendant l’expérience.

Le temps d’inertie par rapport aux pics minimaux est d’environ 40 secondes, et par rapport aux pics maximaux est d’environ 50 secondes, Figure 14.

Par la suite, nous proposons un temps de deux minutes comme temps de stabilisation pour garantir le résultat d’étalonnage.

Donc, nous considérons que la sonde étalon et les sondes à étalonner mesurent la même température quand l’écart type des valeurs de la température ne dépasse pas une certaine valeur pendant un temps plus long que le temps de stabilisation.

## II – 5.1.5. L’ajustement

Après avoir calculé les températures vraies à partir des valeurs mesurées via la sonde étalon (voir annexe 3) et enregistré les températures mesurées par les sondes à étalonner, l’étape suivante consiste à ajuster les données et établir les relations d’étalonnage. Ces relations peuvent être du premier degré du type  $T_{\text{vraie}} = f(T_{\text{lue}})$ , ou du deuxième degré du type  $T_{\text{vraie}} = f(T_{\text{lue}}^2, T_{\text{lue}})$ .

Le programme justifie ces relations d’après plusieurs routines<sup>2</sup> [58 à 65], ces routines sont fournies dans la librairie du programme.

---

<sup>2</sup> Fmath [70], Matrices[71 à 73], Optim[72], [74 à 76]: Version 2.3d, (c) J. Debord, January 2002.

Le calcul de la température corrigée des sondes peut se faire en appliquant les relations d'ajustement aux températures lues.

Le choix de la relation d'ajustement dépend de la différence entre la température calculée des sondes à étalonner et la température de la sonde étalon, ( $T_{\text{vraie}} - T_{\text{cal}}$ ), plus cette différence est petite plus la relation est avantageuse.

La précision d'une sonde est égale à l'écart type des différences ( $T_{\text{vraie}} - T_{\text{cal}}$ ).

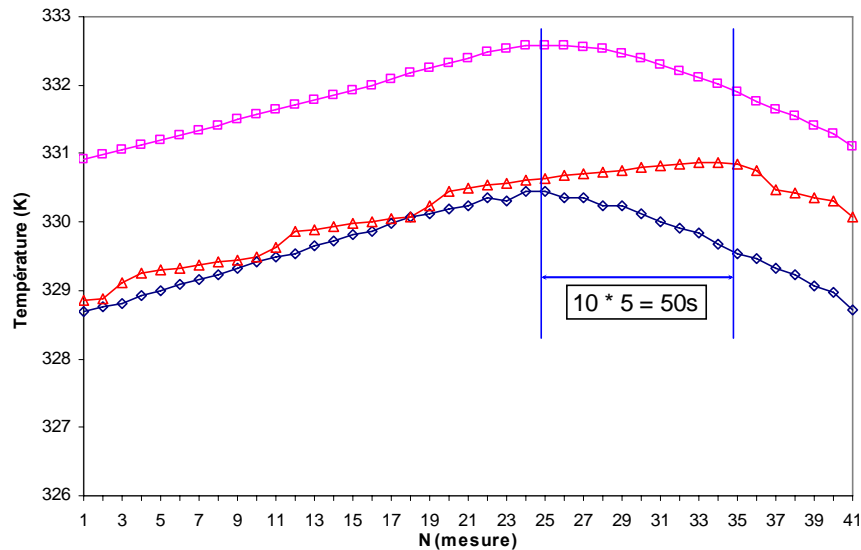


Figure 14. Détermination du temps d'inertie entre les sondes à étalonner (Thermocouple (◇), Sonde de Platine (□)), sonde de référence (△).

## II – 5.1.6. Conclusion sur la précision des mesures

Les deux sondes utilisées sur le densimètre ont été étalonnées dans un domaine de température équivalant au domaine de température admissible pour le densimètre.

Le Tableau 5 représente les résultats d'étalonnage des deux sondes. La sonde la plus précise a été choisie pour mesurer la température du tube vibrant car cette température est considérée comme la température effective de la mesure.

Sonde	Domaine d'étalonnage (K)	Paramètres de correction		Incertitude (K)
		a	b	
Tube vibrant	240-440	0.9984	-1.3873	± 0.015
Bain principal	240-440	0.9977	-1.4081	± 0.017

Tableau 5. Les paramètres de correction et les précisions des sondes de température du densimètre.

Les écarts ( $T_{\text{vraie}} - T_{\text{cal}}$ ) sont représentés graphiquement en fonction de la température étalon ( $T_{\text{vraie}}$ ) dans la Figure 15.

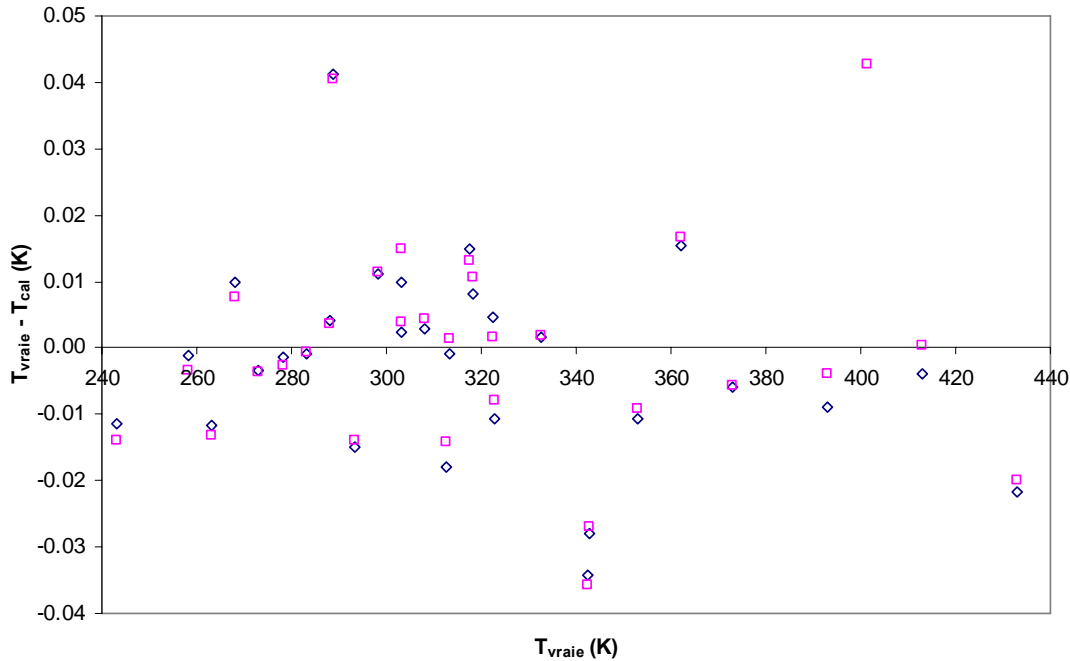


Figure 15. Les écarts entre les températures de la sonde d'étalon et les températures des sondes étalonnées calculées par les équations de lissage, (◇) sonde du tube vibrant, (□) sonde du bain principal.

## II – 5.2. Etalonnage des capteurs de pression

### II – 5.2.1. Principe

La pression est l'une des variables d'état très importante, elle exige une excellente précision de mesure. Dans ce but, nous utilisons trois capteurs de pression correspondant à trois domaines de travail différents (de 0 à 0.2 MPa, de 0 à 5 MPa et de 0 à 70 MPa) pour avoir une meilleure précision car la sensibilité du capteur est proportionnelle à sa pression maximale supportée.

Les capteurs sont connectés à la sortie du tube vibrant et thermostatés à une température fixe et au moins supérieure de 10 K par rapport à la plus haute température de mesure (373.15 K).

Les capteurs de pression sont étalonnés à partir de deux appareils : une balance à poids mort (Desgranges et Huot modèle 5202S) pour les pressions supérieures à 0.3 MPa et un étalon numérique (Desgranges et Huot modèle 24610) pour les pressions inférieures à 0.6 MPa. Les appareils sont certifiés par Desgranges et Huot (Aubervilliers, France), société habilitée par un organisme national.

Le principe de fonctionnement de chacun des deux étalons est décrit en annexe 4.

Le principe d'étalonnage des capteurs de pression est le même de celui des sondes de température. C'est-à-dire, faire une régression entre les valeurs vraies de la pression (lues sur les appareils d'étalon) et les valeurs lues sur les capteurs, ensuite, corriger les valeurs lues et tracer les écarts entre les valeurs d'étalon et les valeurs calculées pour obtenir la précision des capteurs.

## II – 5.2.2. Conclusion sur la précision des mesures

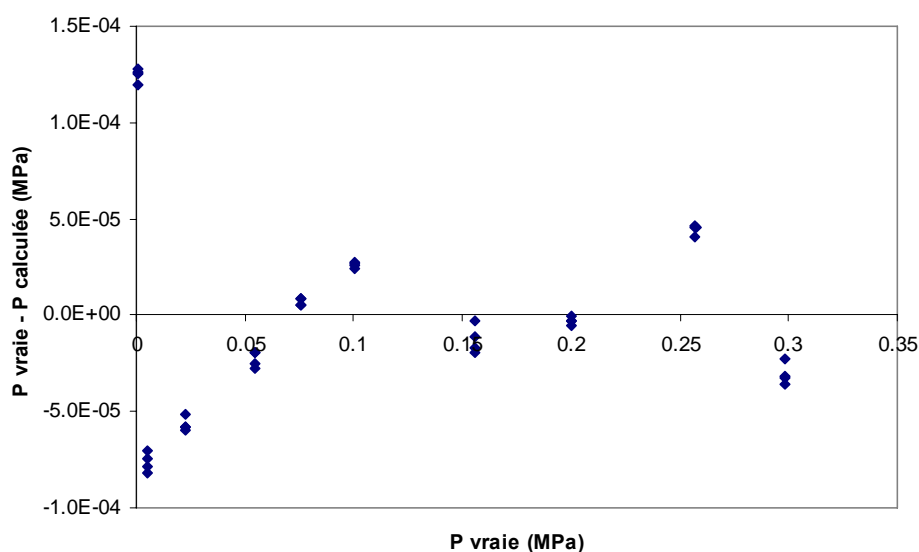
Les trois capteurs de pression ont été étalonnés selon la procédure qui a été expliquée dans le paragraphe précédent.

Le domaine d'étalonnage a été choisi d'après notre domaine de mesure dans ce travail. Le Tableau 6 présente les résultats d'étalonnage des capteurs de pression.

Capteur	Domaine d'étalonnage	Paramètres			Précision (MPa)
		a	b	c	
0.2 MPa	0 - 0.3 MPa	9.21E-04	9.96E-01	-3.86E-03	± 5.5E-05
5 MPa	0.3 - 7 MPa	5.02E-05	9.96E-01	-2.40E-02	± 1.5E-03
70 MPa	4 - 25 MPa	7.34E-06	9.97E-01	9.13E-02	± 3.0E-03

**Tableau 6. Les paramètres des équations de lissage et les précisions des capteurs de pression du densimètre.**

Les Figure 16, Figure 17 et Figure 18 présentent les écarts entre les valeurs calculées ( $P_{cal} = a.P_{lue}^2 + b.P_{lue} + c$ ) pour les trois capteurs utilisés (0.2, 5 et 70 MPa respectivement) et les valeurs étalons. Nous remarquons que l'erreur sur le capteur augmente avec son domaine de mesure.



**Figure 16. Ecart entre pressions calculées et pressions vraies pour le capteur 0.2 MPa.**

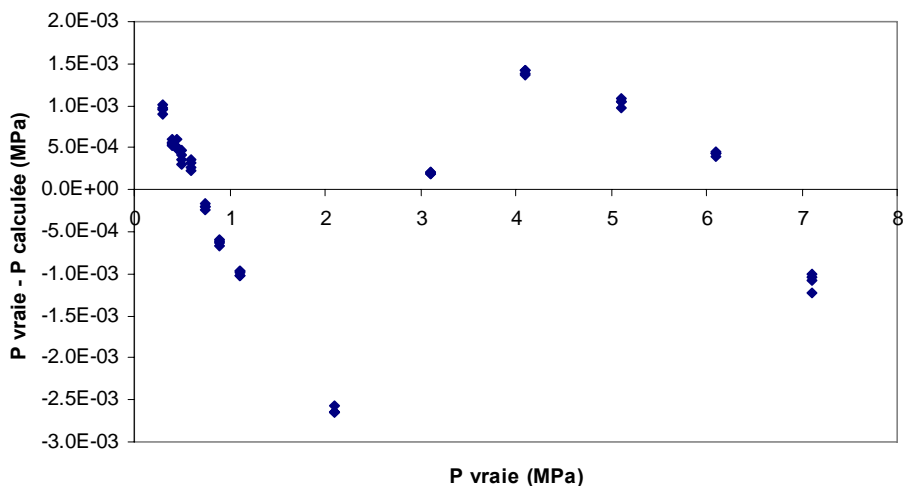


Figure 17. Ecarts entre pressions calculées et pressions vraies pour le capteur 5 MPa.

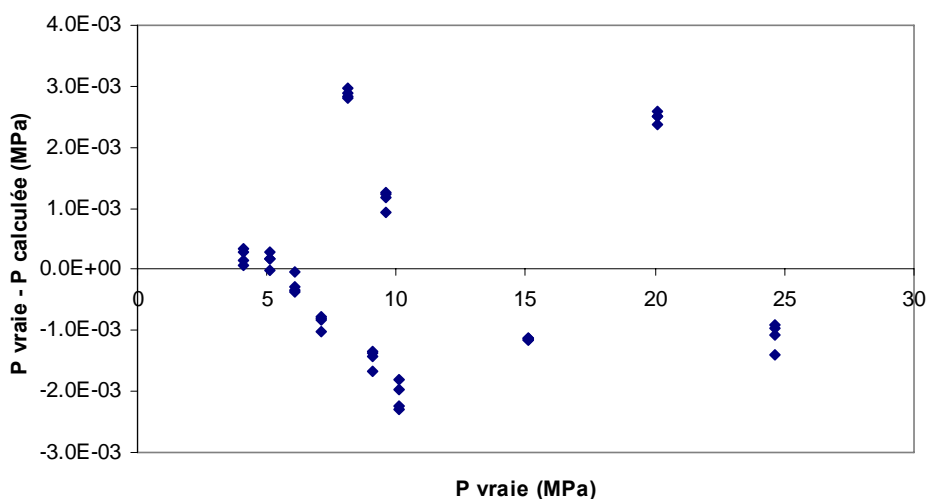


Figure 18. Ecarts entre pressions calculées et pressions vraies pour le capteur 70 MPa.

### II – 5.3. Etalonnage de la période de vibration

La procédure d'étalonnage consiste en la mesure des périodes d'oscillation, en fonction de la pression et de la température, d'un tube contenant un fluide de référence dont la masse volumique est connue sur de larges domaines de pressions et de températures.

Donc l'étalonnage de période est identique à celui des autres capteurs : comparer la valeur lue à une référence pour déduire la valeur vraie de la masse volumique. Mais, dans le cas de l'étalonnage de la période, la référence n'est pas utilisée pour définir la valeur vraie de la période, mais pour définir la valeur vraie de la masse volumique. Donc l'étalonnage consiste à

définir les paramètres de la formule de conversion pour transformer la valeur lue en période en valeur vraie de masse volumique.

Plusieurs méthodes de conversion utilisent la mesure de deux fluides de référence dans une gamme globale de pression et de température pour calculer la valeur vraie de la masse volumique, voir paragraphe IV.2.1. Dans ce travail, nous utilisons la méthode FPMC (paragraphe II - 4.2). Pour cette méthode, nous avons besoin d'un seul fluide de référence, qui est le R134a ( $C_2H_4F_4$ ), dont une équation d'état dédiée précise existe. En effet, Tillner Roth et Baehr [66] proposent une équation d'état dédiée (TRB) qui permet d'estimer les masses volumiques avec une précision de 0.05%. Un autre avantage aussi pour le R134a est qu'il présente des propriétés de masses volumiques et de point critique élevés.

### II – 5.3.1. Conclusion sur la précision des mesures

Les périodes de vibration du tube vibrant pour le R134a ont été mesurées dans une gamme de pressions allant du vide jusqu'à 25 MPa et de températures de 232.06 à 363.11 K. La période de vibration du tube sous vide a été tracée en fonction de la température (Figure 19). La relation linéaire entre la période de vibration de vide et la température permet de calculer la période de vibration du tube sous vide à n'importe quelle température.

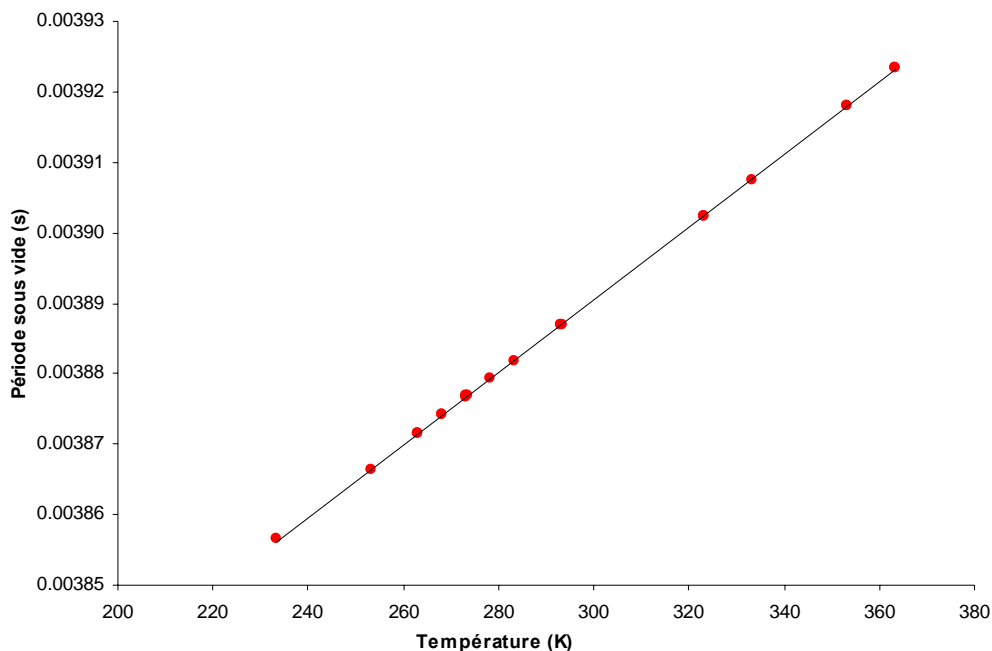


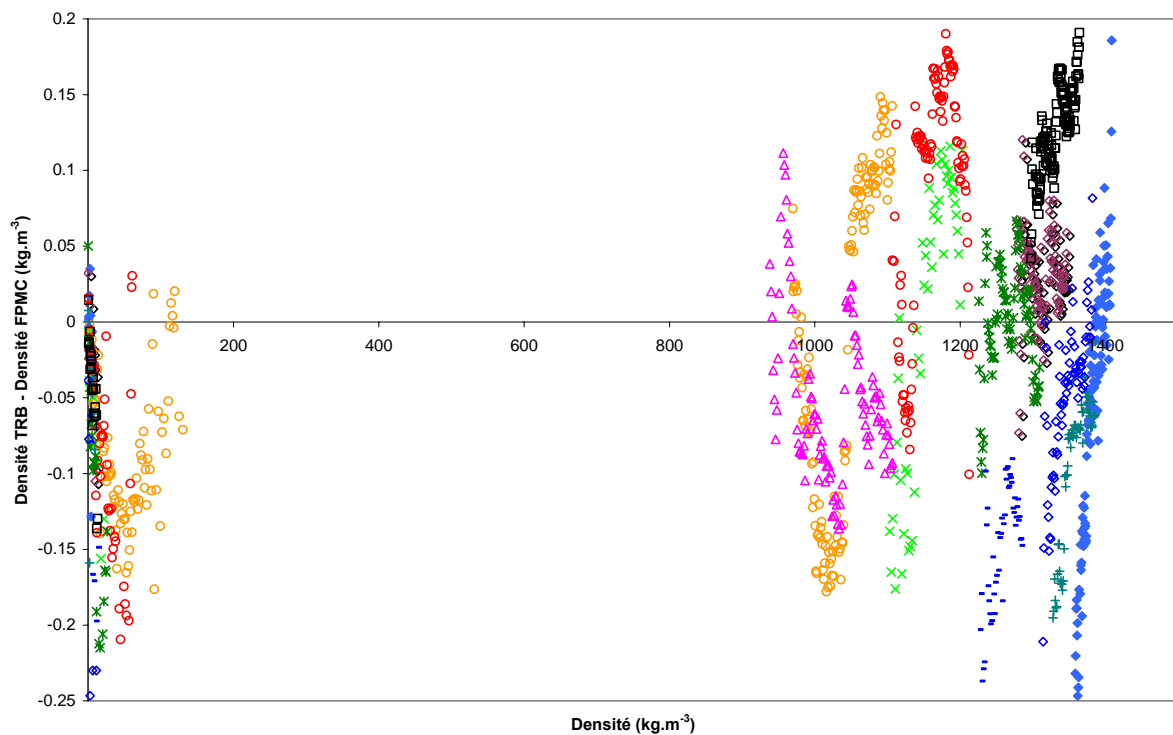
Figure 19. Evolution de la période de vibration du tube vibrant sous vide en fonction de la température.

La masse volumique du R134a a été calculée par TRB aux mêmes températures et pressions de mesure. Ensuite les données de la masse volumique ont été utilisées pour ajuster les paramètres de la formule FPMC en minimisant la fonction objectif suivante :

$$f = \frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{TRB} - \rho_i^{FPMC})^2}{N}$$

La Figure 20 montre l'écart entre la masse volumique calculée par TRB et celle calculée par FPMC après avoir ajusté les paramètres de la formule FPMC pour différentes températures en fonction de la masse volumique.

Les déviations moyennes absolues est de l'ordre de  $0.15 \text{ kg.m}^{-3}$ .



**Figure 20. Ecart entre la masse volumique calculée avec FPMC et celle calculée avec l'équation d'état de Tillner Roth et Baehr [66] pour différentes températures ((♦) 253.17, (+) 263.1, (◇) 278.15, (◇) 278.12, (□) 273.19, (x) 293.15, (-) 298.15, (○) 323.06, (x) 323.16, (○) 353.16, (△) 363.10) K.**

## **II – 6. L’automatisation du densimètre à tube vibrant**

### **II – 6.1. Généralités sur l’automatisation**

#### **II – 6.1.1. Objectifs de l'automatisation d'un système:**

Pour plusieurs raisons, les systèmes deviennent de plus en plus automatisés. Parmi ces raisons on peut noter :

- la recherche de coûts plus bas, par une réduction de frais de main d'œuvre, de temps, d'économie de matière, d'économie d'énergie,...
- la suppression de travaux dangereux ou pénibles, l'amélioration des conditions de travail, l'assurance de critères de sécurité pour l'installation et le personnel et le respect de l'environnement (Normes ISO 14000) [67];
- la recherche d'une meilleure qualité de produit, en limitant le facteur humain, et en multipliant les contrôles automatisés (Normes ISO 9000) [67] ;
- la réalisation d'opérations impossibles à contrôler manuellement ou intellectuellement (exécution d'opérations rapides, le travail dans des conditions extrêmes, les calculs compliqués au cours de l'opération, ...)

#### **II – 6.1.2. Structure générale des systèmes automatisés**

Un système automatisé comporte toujours deux parties, une Partie Opérative (P.O.) et une Partie Commande (P.C.) [68]:

- La partie opérative concerne le procédé à automatiser, elle comporte des capteurs (sondes de température, capteurs de pression, détecteurs de déplacement, ...) et des actionneurs (électrovannes, moteurs, résistances chauffantes, ...). Les capteurs et les actionneurs sont reliés à la Partie Commande.
- La Partie Commande récupère les informations des capteurs (acquisitions de signaux), les traite pour obtenir la suite des actions à effectuer, renvoie des commandes aux actionneurs via les pré-actionneurs (relais, automates, ...) et informe l'opérateur des tâches faites via une interface « homme-machine » pour permettre au personnel d'exploiter, régler et assurer la maintenance du procédé. Elle dialogue aussi avec



d'autres Parties Commandes dans le site de production pour assurer une sécurité indépendante.

La Figure 21 proposée par l'ADEPA (Agence nationale pour le Développement de la Production Automatisée) résume la structure des systèmes automatisés.

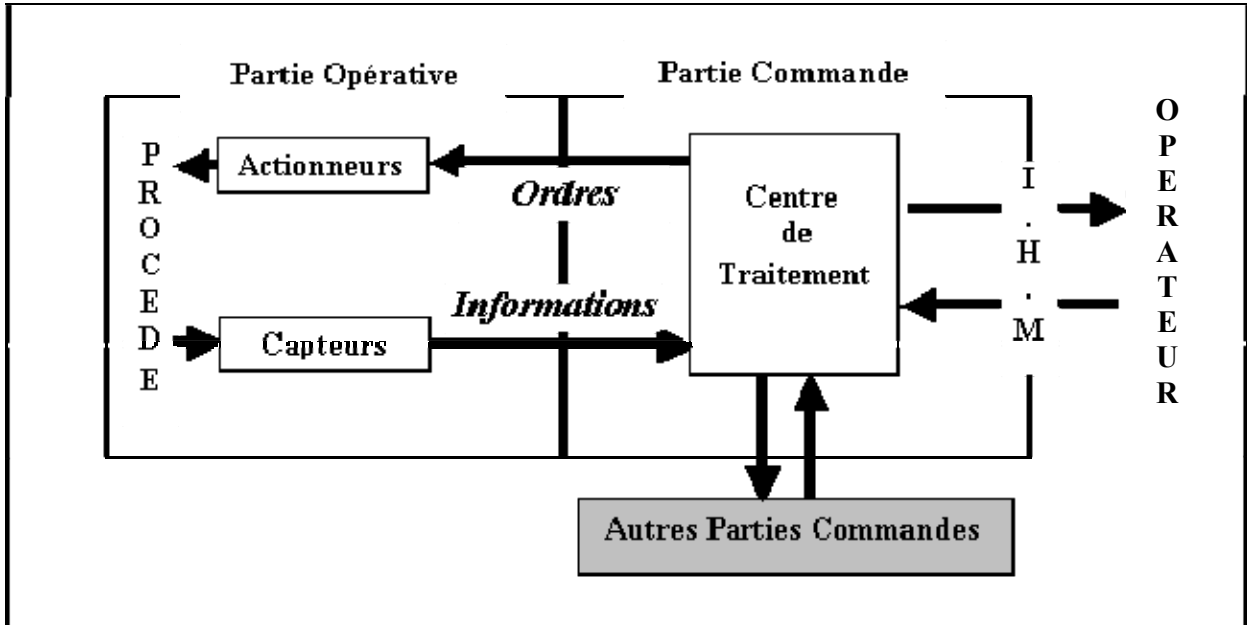


Figure 21. Structure des systèmes automatisés [69]

## II – 6.1.2.1. Composition de la Partie Opérative

### Les capteurs

#### *Généralités sur les capteurs*

*Un capteur* est un organe de prélèvement d'informations qui élabore à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (très souvent électrique). Cette grandeur représentative de la grandeur prélevée est utilisable à des fins de mesure ou de commande [70].

*Le transmetteur* est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande. Le couple capteur + transmetteur réalise la relation linéaire entre la grandeur mesurée et son signal de sortie (Figure 22).

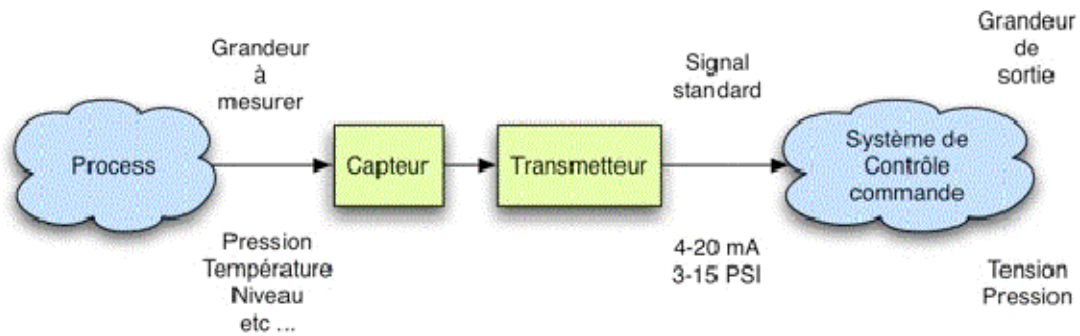


Figure 22. Capteur et transmetteur en situation.

En général, il y a deux types de capteurs principaux:

- *Le capteur actif* est généralement fondé dans son principe sur un effet physique qui assure la conversion en énergie électrique de la forme d'énergie propre à la grandeur physique à prélever, énergie thermique, mécanique ou de rayonnement.
- *Le capteur passif*: Il s'agit généralement d'impédance dont l'un des paramètres déterminants est sensible à la grandeur mesurée. La variation d'impédance résulte, soit d'une variation de dimension du capteur, c'est le principe de fonctionnement d'un grand nombre de capteurs de position, potentiomètre, inductance à noyaux mobiles, condensateur à armature mobile, soit d'une déformation résultant d'une force ou d'une grandeur s'y ramenant, pression accélération (armature de condensateur soumise à une différence de pressions, jauge d'extensiométrie liée à une structure déformable). L'impédance d'un capteur passif et ses variations ne sont mesurables qu'en intégrant le capteur dans un circuit électrique, par ailleurs alimenté et qui est son conditionneur.

### *Le choix des capteurs*

Il existe plusieurs points essentiels pour choisir le capteur [71], le moins cher et le plus précis, mais aussi le plus adapté à l'application:

- la mesure doit être rentable. Une mesure incomplète ou erronée peut générer des coûts très importants,
- il ne faut pas faire une mesure plus précise que celle dont on a besoin,
- il est inutile d'utiliser une résolution plus importante que l'incertitude de la mesure,
- il faut penser "rentabilité globale" et ne pas se limiter à une économie locale,
- il faut analyser au préalable sur des bases physiques, le comportement du système avec et sans capteurs,

- il faut considérer la mesure comme un métier pluridisciplinaire,
- il ne faut pas à priori éviter les capteurs spécifiques tout d'abord parce qu'ils ne coûtent pas aussi chers que l'on croit mais aussi parce qu'ils peuvent contribuer à la réalisation d'économies par la qualité des mesures à réaliser,
- il faut renoncer à la solution simpliste qui se base sur le choix des capteurs les plus précis ou les moins chers,
- il faut travailler en partenariat avec le fournisseur pour avoir des informations sur la qualité de la mesure à effectuer.

*Les caractéristiques d'un capteur:*

On caractérise un *capteur* selon plusieurs critères dont les plus courants sont :

- la grandeur physique observée
- son étendue de mesure : c'est le domaine de variation de la grandeur mesurée dans lequel le capteur assure la conversion de cette grandeur suivant ses spécifications. Ce domaine est limité par l'apparition d'un défaut de précision ou de monotonie de sa caractéristique ou par des phénomènes irréversibles.
- sa sensibilité: la sensibilité est un paramètre exprimant la variation du signal de sortie d'un appareil de mesure en fonction de la variation du signal d'entrée.
- sa précision : un instrument de mesure est d'autant plus précis que les résultats de mesure qu'il indique coïncident avec la valeur vraie que l'on cherche à mesurer. La précision est plus aisée à définir par l'erreur de précision. Elle s'exprime en unité de grandeur (erreur absolue) ou en pourcentage (erreur relative). La précision de l'appareil de mesure peut également être entachée par des causes extérieures : erreur opératoire, erreur provoquée par les grandeurs d'influences (température, pression etc.), erreur de référence ou d'étalonnage, erreur d'hystérésis, erreur de finesse etc.
- sa linéarité : la sortie est proportionnelle à l'entrée.
- sa bande passante : elle définit une capacité selon un intervalle dans une échelle donnée. Cet intervalle est souvent qualifié de largeur. Dans le traitement du signal, la bande passante est utilisée pour décrire un signal, dans ce cas elle désigne la différence entre la plus haute et la plus basse fréquence du signal
- sa plage de température de fonctionnement
- sa dérive thermique
- sa résolution : la résolution du capteur est la plus petite variation de la grandeur d'entrée qui entraîne certainement une modification de la sortie du capteur.

- son hystérésis : Soit une grandeur *cause* notée **X** produisant une grandeur *effet* notée **Y**. On dit qu'il y a hystérésis lorsque la courbe  $Y = f(X)$  obtenue à la croissance de **X** ne se superpose pas avec la courbe  $Y = f(X)$  obtenue à la décroissance de **X**. Généralement, la raison en est que les variations de **Y** se font avec un certain retard par rapport à celles de **X**, ce retard produisant des discontinuités lors des inversions de la variation de **X**.

### *Erreurs d'un capteur*

- Le *défaut de linéarité* est défini comme l'écart maximum entre la caractéristique réelle et une caractéristique linéaire idéale.
- L'*hystérésis*.
- Le *décalage de zéro* est la valeur de la grandeur de sortie pour une valeur nulle de la grandeur mesurée.
- La *sensibilité aux grandeurs d'influence* est définie comme la dérivée partielle de la sortie du capteur par rapport à des grandeurs qui l'affectent de manière parasite. La température est une grandeur d'influence qui affecte souvent le fonctionnement des capteurs destinés à mesurer une autre grandeur physique. Le coefficient de température du décalage de zéro indique comment cette dernière grandeur évolue en fonction de la température.

### **Les actionneurs:**

#### *Généralité sur les actionneurs*

Les opérateurs de procédés ont toujours besoin de maintenir et de modifier leurs grandeurs de procédés. Cette intervention est effectuée à l'aide des actionneurs (vannes, pompes, chauffages, etc.)

Le choix des actionneurs se base sur deux choses importantes :

- l'environnement dans lequel l'actionneur va fonctionner (une ambiance explosive nécessite du matériel antidéflagrant, A.D.F., beaucoup plus coûteux que le matériel classique),
- la nature du fluide et les conditions opératoires (corrosif, pression, température, etc.).

#### *Les vannes*

Il existe deux sortes de vannes de contrôle:

- les vannes Tout Ou Rien: quand elles sont de petite ou de moyenne taille, elles sont contrôlées par un électro-aimant, et lorsqu'elles sont grosses ou de type particulier (à boule ou papillon), elles sont actionnées par un moto-réducteur électrique, pneumatique ou hydraulique. Elles sont soit à deux soit à trois voies.

Un choix de sécurité concerne l'état de la vanne au repos, soit Normalement Ouverte ou Normalement Fermée.

- les vannes de régulation: elles sont généralement à pointeau, souvent actionnées par un servo-moteur pneumatique à simple effet avec ressort, et elles sont d'ouverture variable et progressive.

Dans les deux cas, il faut toujours prendre en compte la nature du fluide pour ne pas dégrader le corps de vanne, les températures, les pressions en amont et en aval de la vanne afin d'éviter les problèmes d'écoulement supersoniques, et de cavitation.

Un coefficient très important à calculer est la capacité de corps de la vanne  $K_v$  (coefficient de débit) qui est par définition le débit de l'eau  $Q_v$  (en  $m^3.h^{-1}$ ) à 277.15 K (masse volumique  $1000 kg.m^{-3}$ ) qui pour une perte de charge de 0.1 MPa, passe à travers une vanne considérée entièrement ouverte.

Une vanne sous dimensionnée peut engendrer une chute de pression élevée au travers du dispositif et peut par conséquent endommager le siège de la vanne par érosion.

Inversement une vanne de régulation surdimensionnée peut entraîner un fonctionnement instable de l'installation.

Pour chaque type de vanne, le constructeur indique une pression différentielle limite admissible qui dépend de son diamètre, du mode de construction, de la puissance du servomoteur, de la température du fluide, du taux de fuite et du débit maximal qui le traverse :

$$Q_v = C_v \sqrt{\frac{\Delta P}{\rho}} \quad (26)$$

où :

$Q_v$  : Débit d'eau réel en  $m^3.h^{-1}$  à la température x;

$\Delta P$  : Chute de pression au travers de la vanne en bar ;

$\rho$  : masse volumique de l'eau en  $kg.m^{-3}$ .

## ***II – 6.1.2.2. La partie commande***

Dans les systèmes d'automatisation on distingue deux technologies: la technologie câblée (relais électromagnétiques ou statistiques, composants pneumatiques, etc.) et la technologie programmée (automates).

L'automatisme câblé est en perte de vitesse constante mais il est encore utilisé aujourd'hui pour deux raisons principales : il est moins coûteux que les autres solutions pour les petites installations, et permet un dépannage plus rapide.

En ce qui concerne l'automatisme programmé, plusieurs systèmes sont disponibles, parmi lesquels on peut citer :

- Les automates programmables industriels (API) [72] : On nomme Automate Programmable Industriel, API (en anglais Programmable Logic Controller, PLC) un système:
  - construit autour d'un processeur numérique, spécifique ou non,
  - pouvant être relié à de nombreux signaux physiques
  - fonctionnant grâce à une protection adaptée dans des conditions industrielles;
  - doté d'un logiciel de programmation permettant un traitement simple des variables booléennes (Tout ou Rien, TOR en abrégé);
  - doté de possibilités d'échanges avec d'autres processeurs.
  
- Les systèmes numériques de contrôle-commande (SNCC) [73], principalement utilisés pour les procédés en continu : ils gèrent en grande majorité les procédés en continu. Ces systèmes dérivent des régulateurs auxquels on a ajouté des fonctions de gestion séquentielle.
  
- Les ordinateurs industriels avec des cartes d'acquisition (DAQ's) : « Utiliser des cartes d'acquisition, c'est mettre le PC au cœur des systèmes de mesures » [74]. L'acquisition des données consiste à rapatrier les données dans le PC [75]. Ce transfert se fait donc grâce au bus d'interface qui va déterminer le débit du système. Le plus utilisé est le bus PCI conçu pour fonctionner avec des processeurs récents et pour transférer les données à des vitesses supérieures aux bus ISA. Par ailleurs, il existe des cartes d'entrées/sorties analogiques, et d'entrée/sortie numériques. Mais actuellement, pour des mesures répétitives et rapides, la préférence en matière d'acquisition va aux

cartes instruments [76] implantables sur PC, qui gèrent aussi bien des courants que des tensions élevées ( $\pm 200$  V), et qui sont plus précises pour les mesures de température notamment.

Les systèmes numériques de contrôle-commande et les automates programmables industriels sont plutôt utilisés à l'échelle industrielle.

Les systèmes d'acquisition de données sont surtout dédiés à des applications à l'échelle laboratoire, et deviennent beaucoup trop coûteux pour des installations nécessitant la gestion de nombreux paramètres.

Dans ce travail, nous utilisons deux types des systèmes d'acquisition de données, le bus PCI qui sert à contrôler les vannes automatiques et à lire leurs états de fonctionnement, et des cartes instruments implantables qui servent de leur côté à transférer les valeurs des capteurs.

## **II – 6.2. Langages de programmation**

### **II – 6.2.1. Différents langages informatiques utilisés**

Dans le domaine des langages de programmation à utiliser, des choix doivent être faits. Les langages les plus courants sont C/C++ et Java. D'autres langages spécifiques à Windows sont aussi répandus : C# (C Sharp), Visual Basic et Delphi Borland (Pascal objet).

**C/C++** est bien sûr le langage le plus courant dans le domaine, permettant l'optimisation et la gestion fine de la mémoire utilisée. Le langage est portable sur un grand nombre de plateformes (moyennant recompilation) tant qu'on n'utilise pas de bibliothèques spécifiques (comme par exemple les bibliothèques fournies avec les matériels d'acquisition de données ou celles permettant de réaliser des interfaces graphiques).

**Java**, de son côté, bien que parfaitement portable sur plusieurs plates-formes, possède des inconvénients dans le domaine du développement temps réel embarqué : une application Java consomme une quantité de mémoire importante, et les compilateurs sont moins performants que ceux utilisés en C ou C++.

**Visual Basic** ou **C#** enfin, si l'on travaille sous Windows, pourront être adaptés au développement rapide d'interfaces graphiques ou d'applications simples, mais restent inadaptés pour réaliser des applications scientifiques complexes et optimisées.

## II – 6.2.2. Delphi Borland

Tout d'abord, il convient de préciser que parler de Delphi en tant que langage est un abus. Le langage auquel on fait allusion en parlant de Delphi est le Pascal objet. C'est un langage hybride de l'orienté objets et du procédural. Ceci parce qu'on peut réaliser des applications totalement procédurales comme on peut réaliser des applications totalement orientées objets. D'une autre façon, on peut dire que Borland Delphi est un environnement de programmation orienté objet permettant le développement rapide d'application 32 bits en vue de leur déploiement sous Windows et sous Linux [77]. L'environnement de développement s'appuie sur un éditeur d'interface graphique associé à un éditeur de code source.

## II – 6.2.3. Le choix de Delphi Borland

Ce langage est choisi pour plusieurs raisons:

- Un langage très utilisé dans le laboratoire TEP;
- La puissance du langage de programmation Pascal Objet sans augmentation inutile de complexité [77];
- Le pouvoir de créer de puissantes applications avec un minimum de programmation et de consommation de mémoire [77].
- Sa bibliothèque riche en composants visuels VCL (*Visual Component Library*) et en composants multiplateforme CLX (*Component Library X-Platform*) qui simplifient le développement de l'interface de l'utilisateur.
- L'utilisation des DLL (*Dynamic Link Library*), l'automation OLE (dialoguer avec des applications MS Windows), la possibilité d'écrire des applications Internet (contrôler à distance les tâches du programme par l'utilisateur).
- La manipulation des graphiques très évoluée par rapport aux autres langages de programmation.
- Le pouvoir de développer facilement des applications de bases de données très efficaces.
- Sa facilité d'utilisation pour développer des applications graphiques et/ou liées aux bases de données. On l'a souvent comparé à Visual Basic de Microsoft pour cette facilité de développement.



## **II – 6.4. Les modifications et les compléments apportés**

Une partie de ce travail a été consacrée à l'amélioration de la fonctionnalité de l'appareil de mesures par densimétrie à tube vibrant, notamment la précision de mesures et la sécurité, en réduisant l'intervention humaine. Plusieurs changements ont été effectués sur l'appareillage existant (voir Figure 23):

- Remplacement des deux vannes manuelles qui protègent les capteurs de pressions (5 et 0.2 MPa) par une vanne automatique pneumatique VAP3 (pression maximale 100 MPa), et une électrovanne VE (pression maximale 50 MPa) respectivement.
- Remplacement de la vanne de régulation manuelle en amont du tube vibrant par une double vanne VAP1, VAP2 (deux vannes automatiques pneumatiques travaillant en alternance).
- Remplacement de la vanne d'arrêt en aval de la cellule de chargement par une vanne manuelle à trois voies pour servir à décharger le fluide vers l'extérieur.
- Suppression du circuit de déchargement du fluide vers l'extérieur, et faire le chargement et le déchargement du fluide au même endroit (l'entrée du tube).
- Installation du surpresseur en aval du tube vibrant.
- Le circuit vers la pompe à vide, et celui des capteurs de pression restent en aval du tube vibrant.
- Relier toutes les vannes automatiques et le surpresseur à un ordinateur/automate pour contrôler l'ouverture et la fermeture des vannes et le marche/arrêt du surpresseur.

## **II – 6.5. Avantages et perspectives**

Ces modifications sont susceptibles d'apporter plusieurs avantages :

- gagner en temps et en sécurité pour les opérateurs en réduisant leur intervention sur l'appareil;
- avoir une meilleure précision des valeurs lues;
- avoir un changement stable et précis de pression dans le circuit tout au long de la manipulation;
- minimiser le coût des produits en compressant et décompressant le fluide au lieu de le charger et le vider;
- éliminer le compresseur extérieur en le remplaçant par le surpresseur;
- avoir une meilleure protection pour les capteurs de pression.

## II – 6.6. Description de la nouvelle installation

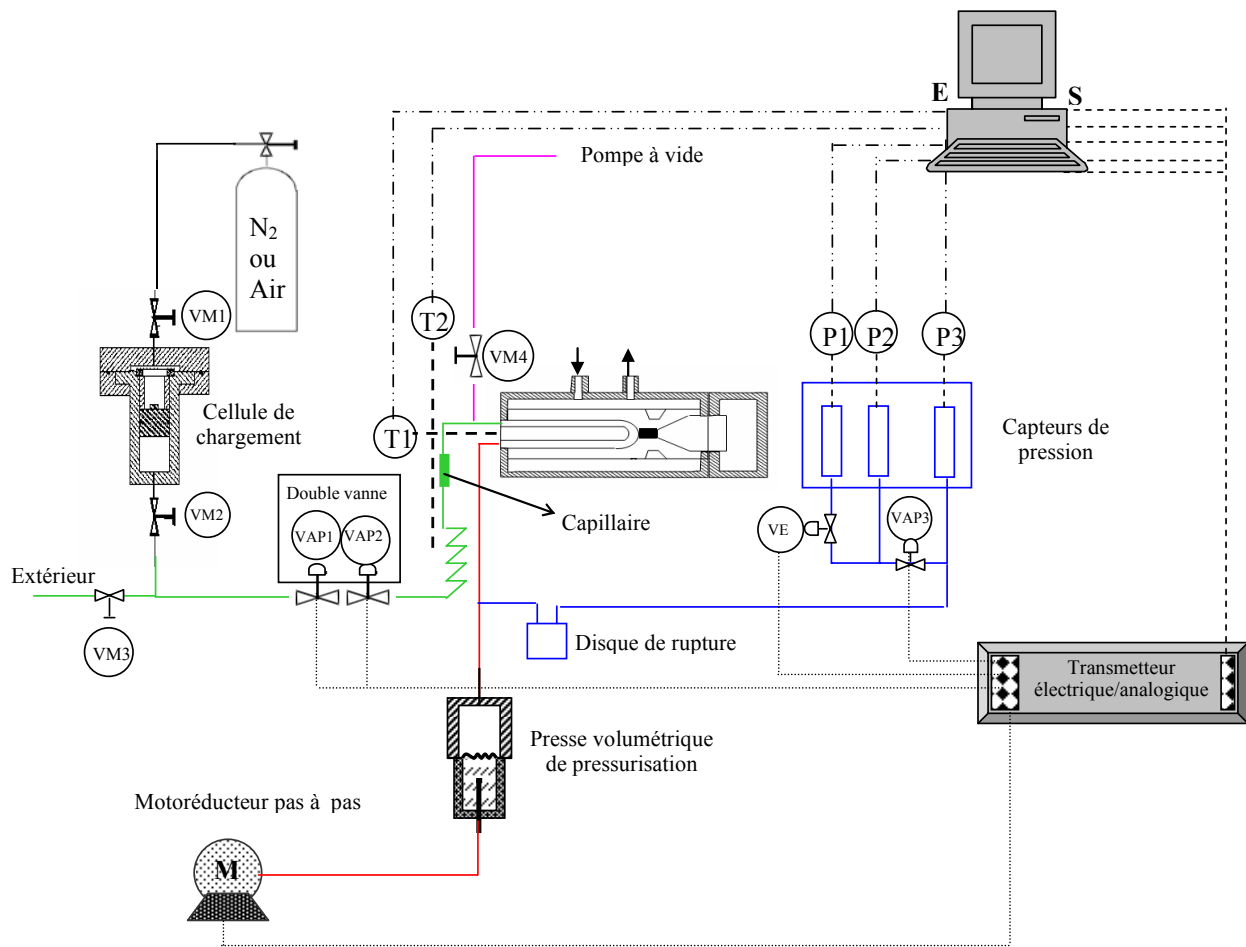


Figure 23. L'installation du densimètre avec les modifications apportées.

### II – 6.6.1. Réflexion sur le contrôle de pression

Le contrôle de la pression dans le circuit de mesure est effectué par les vannes de régulation manuelles. Malgré la précision de ces vannes dans la phase vapeur lors de la mesure, elles posent des problèmes lors de l'étude des phases liquides et surtout dans la région au voisinage des zones de changement de phase. Ces problèmes se résument en deux types :

- Problèmes des chutes intempestives de pression dues au changement rapide de la masse volumique dans cette région et/ou à des mauvaises manipulations de la part de l'opérateur. Cela conduit à des pertes des données dans la phase liquide. Ces données sont très importantes pour la modélisation des données et aussi pour la détermination de la pression de point de bulle (voir Figure 24).

- Problèmes de réglages du débit de fluide dus à la mauvaise précision des vannes manuelles dans la phase liquide. Cet effet génère un débit instable au cours de la mesure et assez élevé, ce qui influence la stabilité du système surtout dans l'état supercritique où les effets thermiques sont très importants.

L'automatisation de densimètre devient indispensable pour éviter ces problèmes.

L'impossibilité de trouver des vannes de régulation automatiques et précises à l'échelle laboratoire à des prix raisonnables nous a conduit à chercher des solutions pratiques et moins onéreuses. Deux solutions ont été proposées, un autoclave à haute pression et un surpresseur à motoréducteur pas à pas.

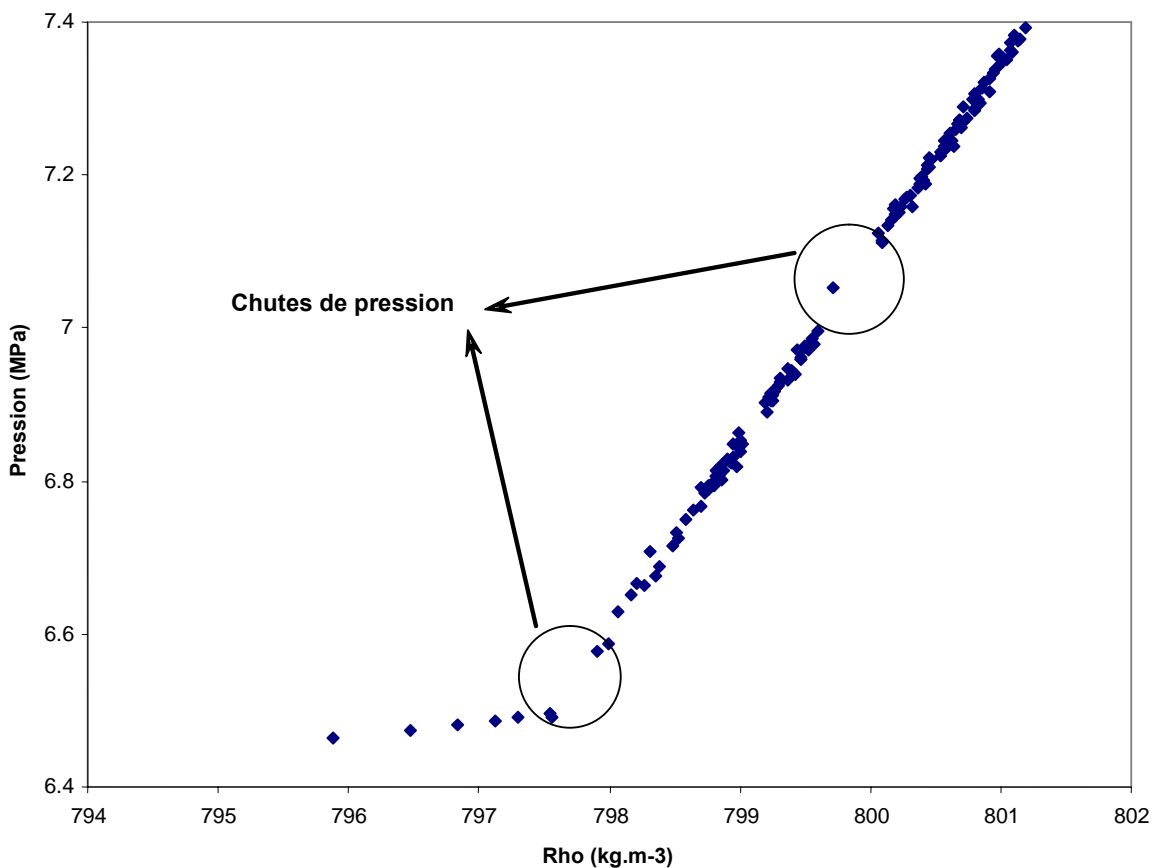


Figure 24. Chutes intempestives de pression lors de la mesure des masses volumiques.

### II – 6.6.1.1. L'autoclave à haute pression (Ballast)

Il se compose d'un autoclave (70 MPa) en Inox avec une entrée et deux sorties, deux vanne de régulation, un compresseur et un cylindre à piston mobile

Figure 25. L'autoclave contient un gaz incondensable (comme l'azote ou l'air), il est relié par son entrée au compresseur via une vanne de régulation. Une des sorties de l'autoclave est reliée à l'extérieur via une vanne de régulation, l'autre sortie est reliée au cylindre à piston mobile qui est à son tour relié au circuit de mesure.

Le principe de cette installation est de faire varier lentement la pression en jouant sur la compressibilité et la grande quantité du gaz dans l'autoclave pour effectuer des petits déplacements du piston mobile pour augmenter précisément la pression dans le circuit du densimètre. Cette solution reste un peu coûteuse par rapport à la presse volumétrique de pressurisation.

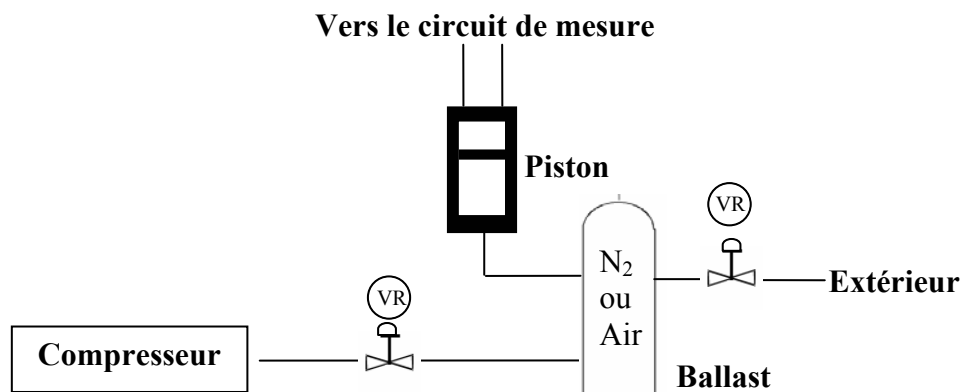


Figure 25. Schéma de principe de l'autoclave à haute pression (Ballast).

### II – 6.6.1.2. Presse volumétrique de pressurisation

Il s'agit d'un cylindre à tige comportant deux chambres, une remplie par un hydrocarbure à haute viscosité, et l'autre contenant le fluide à compresser. Ces deux chambres sont séparées par une membrane flexible ou un piston mobile (voir Figure 26). L'ensemble du cylindre doit supporter une pression de 70 MPa.

La chambre qui contient le fluide à étudier doit résister à des fluides corrosifs (ex. H<sub>2</sub>S).

Le cylindre à tige travaille dans le même domaine de température que le densimètre, de 253.15 à 423.15 K.

Le déplacement de la tige se fait par un motoréducteur pas à pas. Les limites de la vitesse du déplacement de la tige sont fournies par le fabricant du motoréducteur (plus de détails sur le motoréducteur dans le paragraphe III.4.3.2.3.3). Un joint est placé autour de la tige (en contact avec le cylindre) pour éviter que l'hydrocarbure s'échappe du cylindre lors de la compression. Ce joint doit résister à une pression maximale de 70 MPa.

### Principe

Le rôle du cylindre est d'augmenter lentement la pression du fluide (à l'état liquide) dans le circuit en diminuant son volume et en déplaçant le piston à l'aide de la tige verticalement. Le déplacement de la tige doit être parfaitement maîtrisé pour réaliser de faibles taux de variation de pression tout en pouvant atteindre de très hautes pressions (jusqu'à 70 MPa). Les phases liquides étant relativement peu compressibles, nous avons opté pour un procédé multiplicateur de pression avec un très fort rapport de diamètre entre le piston poussant le fluide et la tige (peu de déplacement du piston mais fort déplacement de la tige pour un même volume). Le déplacement vertical peut être contrôlé grâce au motoréducteur pas à pas de très grande précision qui n'aura à fournir que de très faibles efforts malgré la haute pression. Les deux chambres du cylindre à tige sont séparées par un piston mobile ou une membrane. Dans cette étude nous avons étudié les deux possibilités (séparation des deux chambres du cylindre par une membrane flexible ou un piston mobile), dont nous citons respectivement les avantages et les inconvénients.

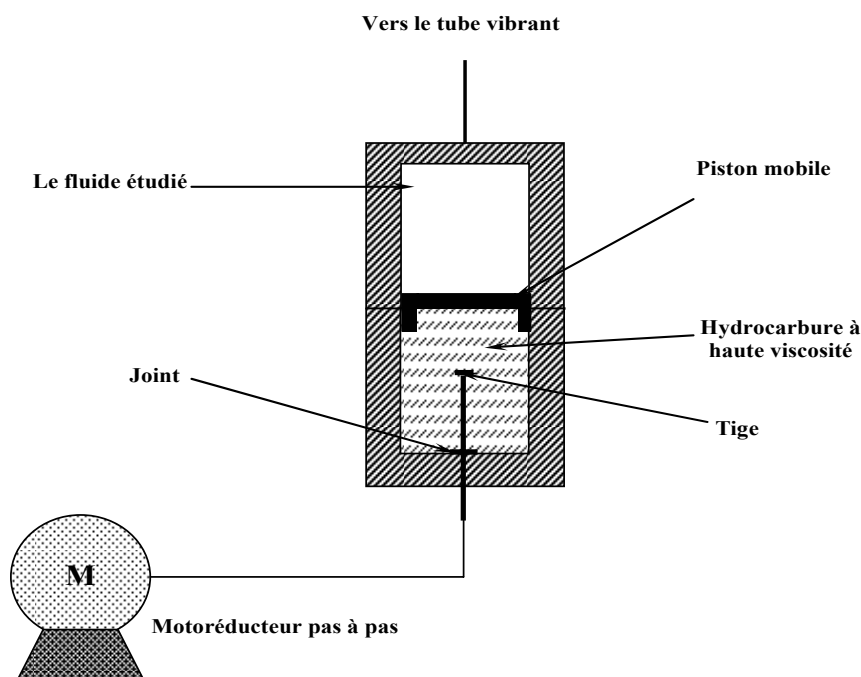


Figure 26. Cylindre à tige

## Dimensionnement de la presse

Pour le dimensionnement du cylindre, nous avons considéré le cas extrême ( $T = 423 \text{ K}$ ,  $P = 70 \text{ MPa}$ ), car la limite inférieure dépend seulement de la vitesse de l'avancement de la tige dans le cylindre et non pas des liquides utilisés (sauf dans le cas où le fluide de pressurisation devient solide comme l'eau qui devient solide à basse température).

Plusieurs fluides peuvent être utilisés comme fluides de pressurisation. Le choix du fluide est limité par le domaine de travail (pression et température), il faut que le fluide soit très peu compressible et ne se solidifie pas au cours de la compression (voir annexe 5). Pour le dimensionnement du cylindre, nous avons choisi le n-octane comme fluide de pressurisation pour plusieurs raisons:

- il couvre la plus grande partie de la plage de la température de travail grâce à sa température de fusion  $216.38 \text{ K}$ , d'ébullition  $398.83 \text{ K}$  et critique  $568.7 \text{ K}$ ;
- il est moins compressible que d'autres hydrocarbures qui sont utilisables dans ce domaine de température;
- nous avons un nombre de données PVT conséquent sur cet hydrocarbure.

Comme fluide exemple des fluides à étudier, nous avons choisi le R-134a (voir Tableau 7) car il est le plus compressible parmi plusieurs fluides que nous étudions normalement au laboratoire et parce qu'il est le fluide d'étalonnage du tube vibrant. Cette compressibilité nous permet d'étudier les limites supérieures du cylindre.

Composant	Formule	Numéro CAS	M kg.mole <sup>-1</sup>	P <sub>c</sub> MPa	T <sub>c</sub> K	v <sub>c</sub> 10 <sup>-5</sup> . (m <sup>3</sup> /mol)	ρ <sub>c</sub> <sup>α</sup> kg/m <sup>3</sup>	T (ébullition à 1 atm) K
R-134a	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	811-97-2	0.102031	4.064044	374.3	20.1	507.6	247.15

Tableau 7. Quelques propriétés du R134a.

La Figure 27 présente six étapes qui peuvent être rencontrées lors d'une manipulation réelle avec le densimètre :

A :  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 0.10133 \text{ MPa}$  (départ à température et pression ambiantes)

B :  $T = 374 \text{ K}$ ,  $P = 0.10133 \text{ MPa}$  (chauffage à la température souhaitée)

C :  $T = 374 \text{ K}$ ,  $P = \text{Vide}$  (mise sous vide de l'ensemble du circuit)

D:  $T = 374 \text{ K}$ ,  $P = 0.10133 \text{ MPa}$  (passage du gaz jusqu'à la pression ambiante)

E :  $T = 374 \text{ K}$ ,  $P = 4.1 \text{ MPa}$  (passage de l'état gazeux à l'état liquide)

F:  $T = 374 \text{ K}$ ,  $P = 70 \text{ MPa}$  (arrivée à la pression maximale).

### Piston mobile

Ecrivons  $V_1, \rho_1$  comme étant le volume et la masse volumique d'un liquide pour une température  $T_1$  et une pression  $P_1$ , et  $V_2, \rho_2$  pour une  $T_2$  et  $P_2$ . Quand il n'y a pas d'échange de matière, on peut calculer  $V_1-V_2$  à l'aide de la relation suivante:

$$V_1/V_2 = \rho_2/\rho_1 \Rightarrow V_1-V_2 = V_1 \cdot (1-\rho_1/\rho_2). \quad (27)$$

Ensuite, nous écrivons les relations entre le déplacement du piston et le changement de la masse volumique:

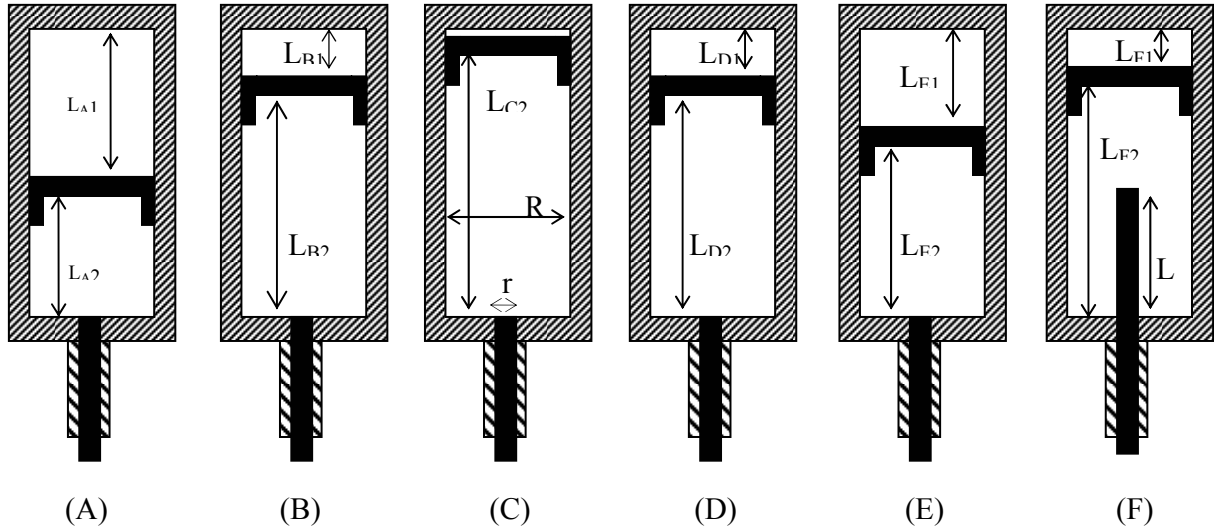


Figure 27. Les étapes pour le piston mobile.

Les indices de A à F indiquent les étapes montrées sur la Figure 27;

L'étape de (A) à (B) nous donne :  $V_1-V_2 = (\pi/4) \cdot R^2 \cdot (L_{A2} - L_{B2})$ , alors nous obtenons :

$$(\pi/4) \cdot R^2 \cdot L_{A2} \cdot (1 - \rho_{hA}/\rho_{hB}) = (\pi/4) \cdot R^2 \cdot (L_{A2} - L_{B2}) \Rightarrow$$

$$L_{B2} = L_{A2} \cdot (\rho_{hA}/\rho_{hB}) \quad (28)$$

De la même manière nous obtenons les équations suivantes:

$$L_{D2} = L_{B2} \quad (29)$$

$$L_{E1} = L_{D2} \cdot (1 - \rho_{hD}/\rho_{hE}) + L_{D1} \quad (30)$$

$$L_{f1} = L_{E1} - [(V_f \cdot 4/(\pi \cdot R^2) + L_{E1}) \cdot (1 - \rho_{fE}/\rho_{fF})] \quad (31)$$

$$L = [(L_{E1} - L_{f1}) + L_{E2} \cdot (1 - \rho_{hE}/\rho_{hF})] \cdot R^2 / r^2 \quad (32)$$

où:  $V_f$  est le volume du fluide dans le circuit ( $\text{cm}^3$ );

$\rho_h, \rho_f$  sont respectivement les masses volumiques de l'hydrocarbure et du fluide;

$R$ ,  $r$ ,  $L$  sont respectivement le diamètre du cylindre, le diamètre de la tige et la longueur de la tige (cm);

$L_{indice, 1}$ ,  $L_{indice, 2}$  sont montrés dans la Figure 27.

En donnant des valeurs à  $L_2$ ,  $R$ ,  $r$  et à la longueur totale du cylindre, nous pouvons calculer la longueur de la tige et la position finale du piston mobile à l'aide des équations (28 à 32).

Selon les équations nous pouvons avoir plusieurs résultats, ces résultats doivent répondre aux critères suivants:

- La longueur de la tige doit être plus petite que la position finale du piston mobile ( $L < L_{f2}$ );
- $L_{f1} > 0$ ;
- Il est préférable que  $L_1$  soit le plus petit possible pour ne pas dépenser une quantité importante de fluide pour chaque mesure;
- Il est préférable que  $L$  soit le plus grand possible pour avoir une bonne précision de pression.

Dans le Tableau 8, on voit plusieurs solutions à proposer, basées sur les critères cités précédemment:

$L_{A1} =$	22.0	$L_{D1} =$	0	$L_{E1} =$	2.4	$L_{F1} =$	0.5	$R =$	60.0	$L =$	204.4
$L_{A2} =$	278.0	$L_{D2} =$	301.3	$L_{E2} =$	29.76	$L_{F2} =$	299.5	$r =$	23.0	$LT =$	300.0
$L_{A1} =$	22.0	$L_{D1} =$	0	$L_{E1} =$	2.4	$L_{F1} =$	0.1	$R =$	50.0	$L =$	262.9
$L_{A2} =$	278.0	$L_{D2} =$	301.3	$L_{E2} =$	297.6	$L_{F2} =$	299.9	$r =$	17.0	$LT =$	300.0
$L_{A1} =$	19.0	$L_{D1} =$	0	$L_{E1} =$	2.7	$L_{F1} =$	0.1	$R =$	46.0	$L =$	244.6
$L_{A2} =$	231.0	$L_{D2} =$	250.3	$L_{E2} =$	247.3	$L_{F2} =$	249.9	$r =$	15.0	$LT =$	250.0
$L_{A1} =$	15.0	$L_{D1} =$	0	$L_{E1} =$	2.0	$L_{F1} =$	0	$R =$	54.0	$L =$	185.6
$L_{A2} =$	185.0	$L_{D2} =$	200.5	$L_{E2} =$	198.0	$L_{F2} =$	200	$r =$	18.0	$LT =$	200.0

**Tableau 8: Dimensions du cylindre du piston mobile (en mm).**



## Cylindre à membrane

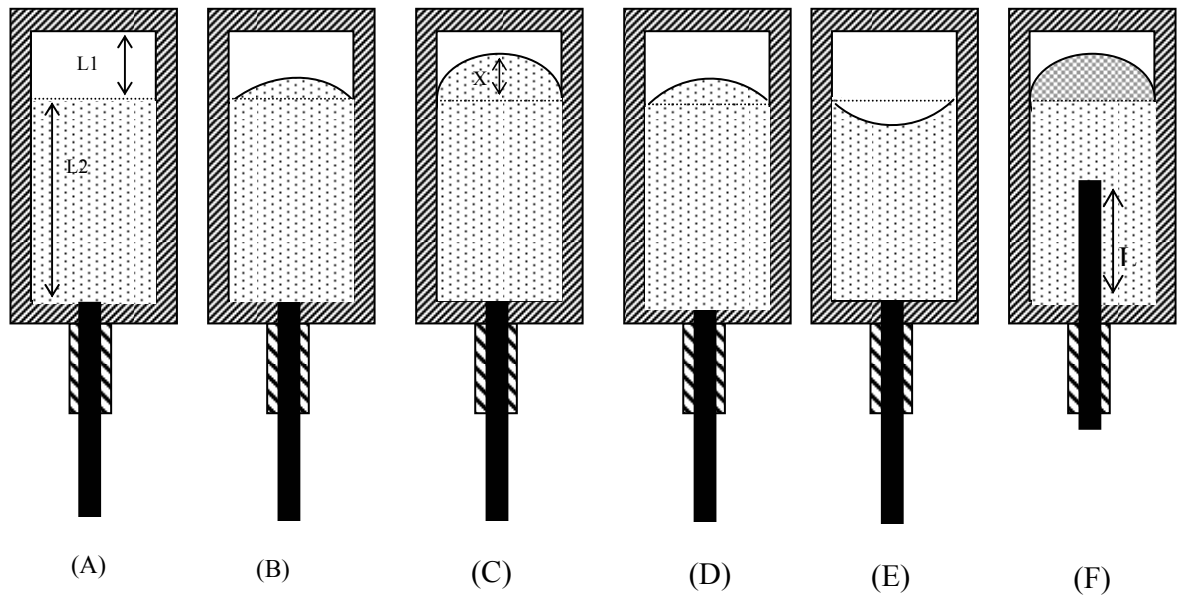


Figure 28. Les étapes de déformation de la membrane.

En utilisant l'équation (28) nous écrivons les équations suivantes:

$$V_B = (\pi.R^2.L_2/4).(\rho_{hA}/\rho_{hB} - 1) \quad (33)$$

$$V_D = V_B \quad (34)$$

$$V_E = (\pi.R^2.L_2/4).(1 - \rho_{hD}/\rho_{hE}) \quad (35)$$

$$V_F = (V_f + \pi.R^2.L_1/4 + V_E).(1 - \rho_{fE}/\rho_{fF}) - V_E \quad (36)$$

$$L = [(\pi.R^2.L_2/4 - V_E).(1 - \rho_{hE}/\rho_{hF}) + V_F]/(\pi.r^2/4) \quad (37)$$

$$V = \pi.X^3/6 + \pi.X.R^2/8 \quad (38)$$

où:

$V$  est le volume de la calotte sphérique de la membrane;

$X$  la hauteur de la calotte;

En utilisant ces équations et en donnant des valeurs à  $R$ ,  $r$ ,  $L_2$  et la longueur du cylindre, nous pouvons calculer les différentes variantes nécessaires pour dimensionner le cylindre (voir Figure 28).

Dans ce cas également il y a plusieurs critères à respecter :

- la longueur de la tige ne doit pas dépasser la position de la membrane ( $L < L_2$ );
- $X$  final ne doit pas être plus grand que  $L_1$ ;
- $L_1$  doit être le plus petit possible;
- $L$  doit être le plus grand possible;

Le Tableau 9 montre plusieurs résultats proposés<sup>3</sup> (le signe négatif indique une position de cuve de la membrane):

L1=	19	VB=	334.7	VE=	-284.3	VF=	286.4	L=	230.8	R=	40
L2=	231	XB=	30.2	XE=	-37.9	XF=	1.5	LT=	250	r=	18
L1=	10	VB=	275.3	VE=	-233.9	VF=	206.8	L=	178.5	R=	40
L2=	190	X2=	27.2	XE=	-35.5	XF=	1.1	LT=	200	r=	18
L1=	4	VB=	143.4	VE=	-121.9	VF=	101.6	L=	173.7	R=	30
L2=	176	XB=	22.9	XE=	-28.6	XF=	0.5	LT=	180	r=	13
L1=	15	VB=	150.8	VE=	-128.1	VF=	141.1	L=	179.7	R=	30
L2=	185	XB=	23.5	XE=	-29.0	XF=	0.7	LT=	200	r=	14

**Tableau 9: Dimensions du cylindre à membrane (en mm).**

### Avantages et inconvénients

	Piston mobile	Membrane
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- liberté du choix des dimensions;</li> <li>- facile à nettoyer;</li> <li>- possibilité d'utiliser plusieurs sortes d'hydrocarbures;</li> <li>- il n'y a pas une grosse différence de pression entre les deux chambres, ce qui ne nécessite pas une bonne étanchéité;</li> <li>- facilité de maîtriser la procédure.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- réponse rapide au changement de pression;</li> <li>- pas besoin de nettoyer souvent;</li> <li>- pas besoin d'étanchéité dynamique;</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- une inertie importante lors du changement de la pression à cause du frottement du piston contre les parois du cylindre;</li> <li>- il faut le nettoyer très souvent.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- beaucoup de contraintes pour la membrane (température, pression etc.)</li> <li>- limites du choix des dimensions car elle est fixe;</li> <li>- très difficile à nettoyer.</li> </ul>

**Tableau 10: Les avantages et les inconvénients du piston mobile et de la membrane**

<sup>3</sup> On ne pouvait pas appliquer les dimensionnements du cylindre selon le piston mobile à ceux du cylindre à membrane car ils ne répondent pas aux critères cités précédemment.

D'après le Tableau 8 , nous pouvons conclure qu'il est plus avantageux d'utiliser le piston mobile pour changer la pression car il est plus facile à maîtriser, il a moins de contraintes, il est facile à nettoyer et nous pouvons changer l'hydrocarbure utilisé sans changer les dimensions du cylindre.

Le choix des dimensions du cylindre a été ajusté par l'atelier du laboratoire suivant les critères et les équations citées ci-dessus (annexe 6). Les dimensions du cylindre ne permettent certes pas l'utilisation de tous les produits. Les produits étudiés doivent être peu compressibles car avec les produits très compressibles la tige va atteindre sa course maximale avant d'atteindre la pression maximale (pour le cas du CO<sub>2</sub> supercritique et à une température de 308.15 K, nous arrivons à augmenter la pression de seulement 3 MPa).

## II – 6.6.2. Les capteurs

Dans notre appareillage, on utilise deux sortes de capteurs, des capteurs de température et des capteurs de pression.

*Les capteurs de température:* Il existe deux sondes de température à résistance (RTD) de type PT 100 considérés comme des capteurs passifs, leur gamme de température est de - 70 à + 500 °C et le coefficient de température = 3850 ppm/K. Une de ces sondes est utilisée pour mesurer la température dans le tube vibrant, et l'autre pour mesurer la température du bain principal. Un capteur de température à résistance (RTD, Resistance Temperature Detector) est composé d'un enroulement hélicoïdal d'un fil très fin de platine (0.01 à 0.05 mm de diamètre) sur un support croisé de mica, le tout à l'intérieur d'un tube de verre. Ce système réduit au minimum la contrainte sur le fil tout en maximisant la résistance. Les sondes platine sont très sensibles aux impuretés car les impuretés ont une influence très importante sur la résistivité surtout aux basses températures. C'est pour cela qu'il faut faire un étalonnage des sondes dans les conditions de températures de travail. La Figure 29 montre le corps d'une sonde platine.

*Les capteurs de pression:* il y en a trois, de type DRUCK PTX 611 (annexe 7). Ils couvrent tout le domaine du travail (du vide à 70 MPa) du densimètre pour avoir une meilleure précision. Les trois capteurs couvrent les domaines suivants : de 0 à 0.2, de 0 à 5 et de 0 à 70 MPa. Le courant de sortie est de 4 à 20 mA, proportionnel au domaine de mesure (de 0 à la pression maximale). La précision des capteurs est ( $\pm 0.08\%$  de la pression maximale) due à des effets combinés de non linéarité, d'hystérésis et de répétitivité. La stabilité est de 0.1% de la

pression maximale par année. Température de travail (de 253 à 393 K). La Figure 30 montre une coupe de l'intérieur d'un capteur DRUCK PTX600.

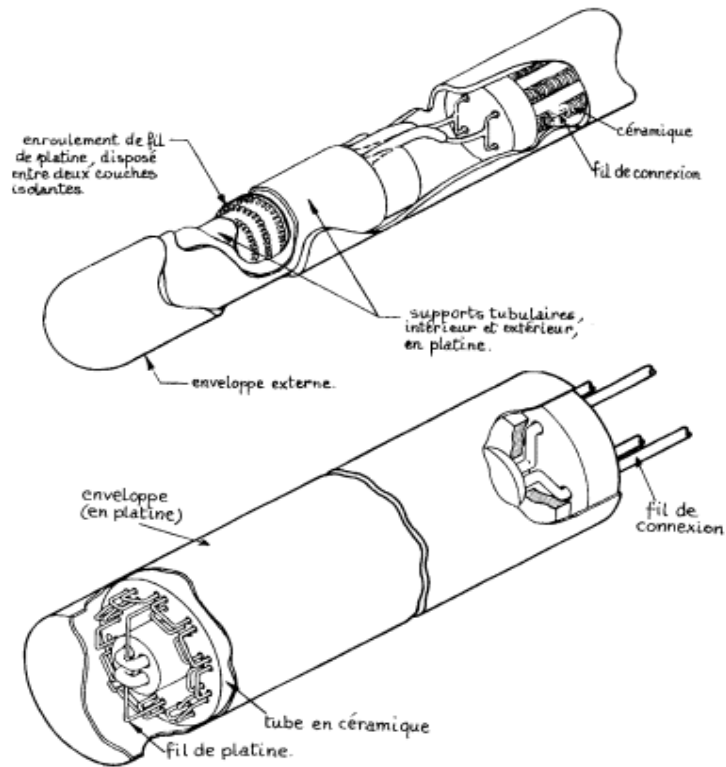


Figure 29. Le corps d'une sonde platine.

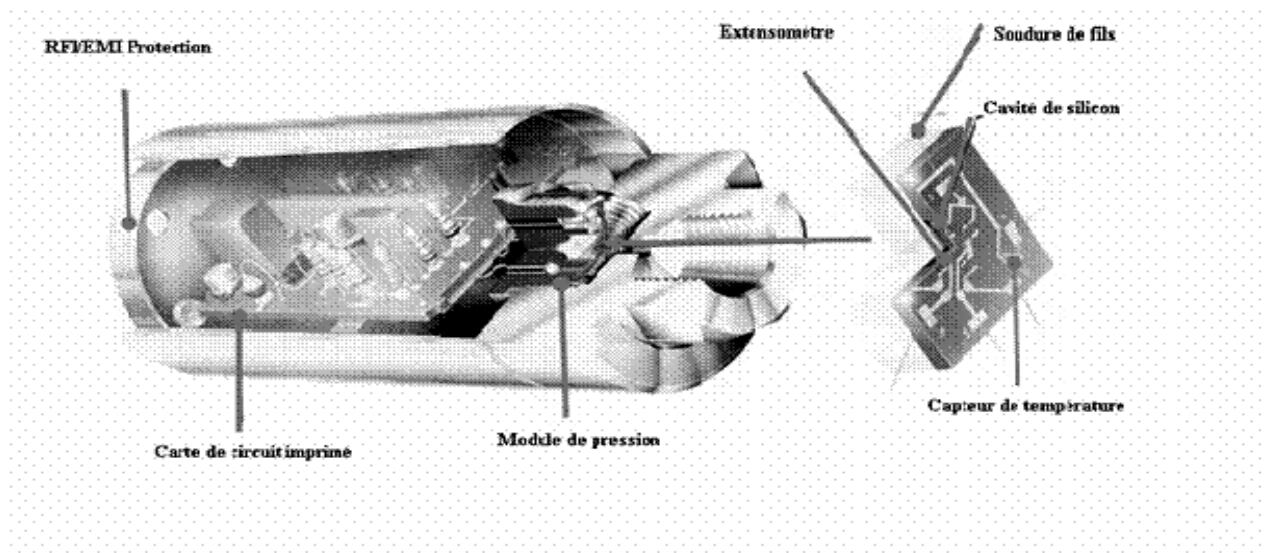


Figure 30. Une coupe dans le capteur DRUCK PTX

### **II – 6.6.3. Les actionneurs**

Nous utilisons dans notre appareillage trois types d'actionneurs, des bains du contrôle de température, des vannes et un motoréducteur pas à pas. Chacun de ces actionneurs sera détaillé brièvement en montrant ses caractéristiques les plus importantes.

#### ***II – 6.6.3.1. Les bains du contrôle de température***

La régulation de la température du circuit est assurée par deux bains. Un bain de type LAUDA RE206 pour le tube vibrant, qui est un bain thermostaté à circulation avec technique microprocesseur de pointe et réfrigération intégrée. Sa gamme de température 253 – 473 K. L'incertitude est estimée à  $\pm 0,01$  K.

Un autre de type HUBER Variostat P1-C50P, c'est un bain circulaire combiné avec un bain standard à enveloppe acier. Il travaille de 253 à 423 K, l'incertitude sur la température liée à la régulation est estimée à  $\pm 0.01$ K, sa résolution d'affichage est 0.1 K, il est fourni avec des sondes type PT100.

#### ***II – 6.6.3.2. Les vannes***

Nous utilisons deux principaux types de vannes, des vannes manuelles et des vannes automatiques.

Les vannes manuelles sont surtout utilisées au début et à la fin de la manipulation pour brancher le circuit vers la pompe à vide, charger le fluide dans le circuit et le décharger.

Les vannes automatiques sont de deux types différents, des électrovannes et des vannes automatiques pneumatiques.

Les électrovannes de la société JOUCOMATIC sont des vannes à commande électrique, la tension d'alimentation est de 24V DC ou 48V AC, elles supportent une gamme de température de 263.15 à 403.15 K et de pression allant jusqu'à 5 MPa. Le corps et le siège de la vanne sont en laiton tandis que les ressorts et les pièces internes sont en acier. Le temps de réponse de cette sorte de vanne est de l'ordre de 5 à 10 ms. Le coefficient de débit est  $K_v = 0.06$  m<sup>3</sup>/h. Elles sont normalement fermées et elles sont utilisées dans notre installation pour protéger le capteur de pression de 0.2 MPa et pour piloter les autres vannes pneumatiques.

Les vannes pneumatiques sont fournies par la société TOP INDUSTRIE, elles sont à commande pneumatique de 0.7 MPa, elles supportent des températures jusqu'à 393.15 K et de pression jusqu'à 100 MPa. Elles ont une étanchéité métallique, et nous pouvons les immerger

dans les bains de thermostatisation. La commande pneumatique de ces vannes est pilotée par des électrovannes qui sont pilotées à leur tour par un ordinateur. Les vannes pneumatiques sont utilisées dans notre installation pour protéger les capteurs de 0.2 et 5 MPa, et aussi pour charger et décharger le fluide étudié dans le circuit de densimètre, voir paragraphe II – 6.6.4.

L'annexe 7 montre les deux types des vannes utilisées dans notre installation.

### ***II – 6.6.3.3. Choix du motoréducteur***

Le motoréducteur a été choisi selon les critères suivants :

- capacité de supporter une force axiale  $713 \text{ kg/cm}^2$  (due à une pression maximale de 70 MPa).
- capacité de tourner précisément pour pouvoir avancer et retirer lentement la tige dans la cellule afin de compresser et décompresser le fluide étudié à une vitesse maximale de 0.005 MPa/s.
- pouvoir piloter le motoréducteur à partir d'un ordinateur afin d'être manipulé selon la pression et l'état du fluide dans le circuit.

### ***II – 6.6.3.4. Le motoréducteur pas à pas***

Le motoréducteur ZSH 57/2.200.4.2 PLE (série: ZSH, diamètre du moteur: 57 mm, type de moteur: 2 phases, nombre de pas: 200 (angle de pas:  $1.8^\circ$  en mode pas entier), Courant appliqué: 4.2 A en mode bipolaire – parallèle, type de réducteur: PLE 60 à deux étages). Le rapport de réduction est de 9:1. Il est recommandé pour les systèmes nécessitant une haute résolution ou une faible vitesse en sortie (le cas de notre appareillage), il a une très grande résistance à la torsion. Le motoréducteur est fourni avec un GSP Power Pack. Ce GSP est un ensemble de modules qui inclut un contrôleur d'axes, une unité d'alimentation pour une connexion directe sur du 230  $V_{ac}$  et un étage de puissance contrôlé par un microcontrôleur qui reçoit les commandes à partir d'un ordinateur ou un automate via une interface RS232 ou une interface RS485. Plus de caractéristiques du motoréducteur et du GSP sont fournies dans l'annexe 8.

### **II – 6.6.4. Protocole de mesure de la nouvelle installation**

Après avoir mis tout le circuit du densimètre sous vide, et chargé la cellule de chargement avec le fluide souhaité, on ouvre les vannes VM1, VM2, VE et VAP3 (les vannes VM3, VAP1, VAP2 et VM4 sont fermées). Voir Figure 23, paragraphe II – 6.6.

Le chargement du fluide est effectué à l'aide des vannes automatiques VAP1 et VAP2 qui sont pilotées par un ordinateur/automate et qui travaillent en alternance. Une ouverture et fermeture rapide de la vanne VAP1, suivie par une ouverture et fermeture rapide de VAP2 permettent de charger le fluide dans le tube vibrant avec de très petites quantités de fluide, ce qui fait augmenter la pression progressivement dans le circuit du densimètre. Ce fonctionnement rapidement en continu jusqu'au changement de phase, et la transformation en tout liquide du fluide. A ce moment, les vannes automatiques s'arrêtent, automatiquement ou d'après une commande de l'opérateur, en état de fermeture. On ferme la vanne VM2.

Le surpresseur commence à compresser le fluide progressivement jusqu'à la pression souhaitée. Puis, il décompresse le fluide jusqu'au changement de phase.

On arrête le surpresseur et on ouvre la vanne VM3, et on reprend le fonctionnement des vannes VAP1 et VAP2, mais cette fois à l'envers pour décharger le fluide vers l'extérieur.

Le principe de ce procédé est présenté sur la Figure 31, la pression dans le densimètre est lue par les capteurs de pression puis les signaux sont transmis vers un convertisseur analogique – numérique (appareils d'acquisition hp). Ce dernier envoie les (signaux) vers le correcteur de l'automate qui envoie la commande vers un convertisseur numérique – analogique puis vers les actionneurs (les vannes et le motoréducteur).

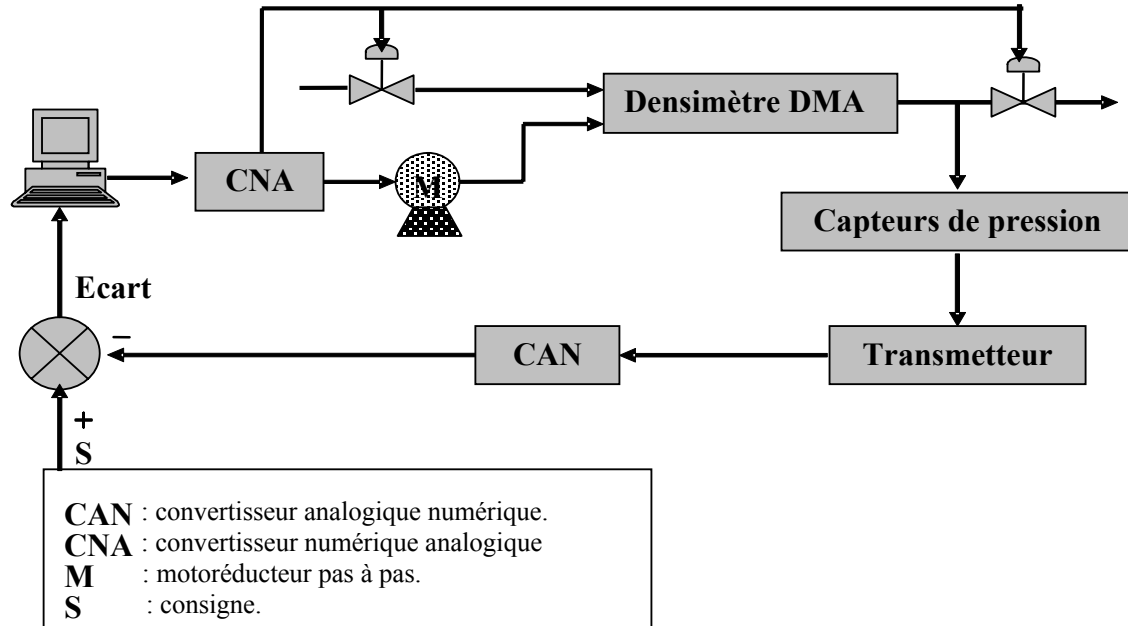


Figure 31. Schéma bloc du procédé d'automatisation du densimètre.

## II – 6.6.5. Programme de pilotage

Un programme codé sous Delphi Borland a été développé pour pouvoir surveiller la procédure de mesure et contrôler cette procédure à distance afin d'assurer un maximum de sécurité aux opérateurs. Le programme a les rôles suivants (Figure 32):

- L'affichage simultané des valeurs des capteurs ;
- Le paramétrage des ports de communication des différents éléments de contrôle dans l'appareillage (Figure 33);
- Le paramétrage des limites de sécurité des matériels (pressions maximales supportées, Figure 33) ;
- Le contrôle des ouvertures et des fermetures des vannes de protection et de chargement ;
- Le contrôle de la pression dans le densimètre à tube vibrant ;
- Le contrôle de la gestion des alarmes.
- La visualisation globale des différents éléments de l'appareillage et de leurs états de fonctionnement.

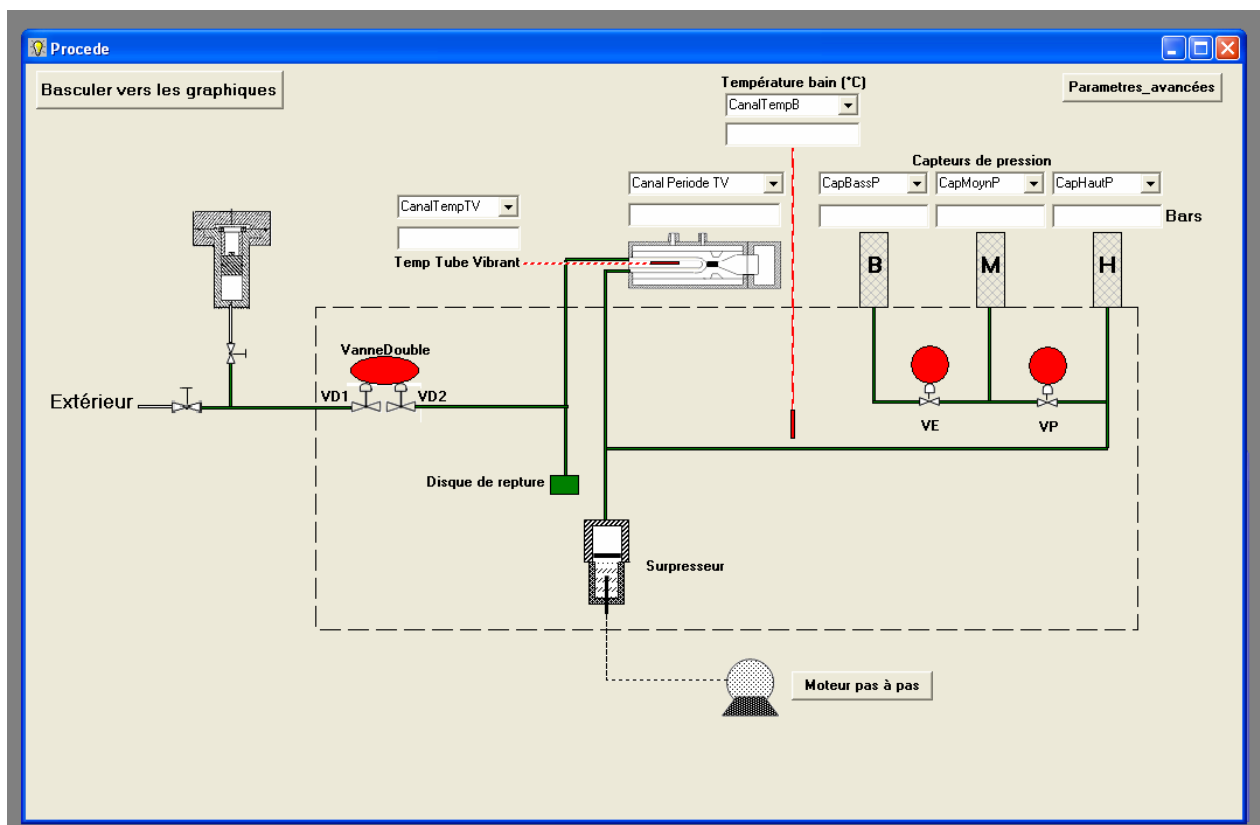


Figure 32. L'interface du programme de pilotage.



L'utilisation du programme commence avec le chargement du fluide étudié dans le circuit après avoir chargé les produits dans la cellule de chargement et mis sous vide le circuit du tube vibrant.

La vanne double a le rôle de charger et décharger le fluide à son état gazeux dans le circuit. Cette vanne est à la base composée de deux vannes pneumatiques de type *tout ou rien* connectées entre elles avec un petit volume. Ces deux vannes s'ouvrent et se ferment en alternance avec un temps saisi et choisi par l'opérateur. Le début et la fin du fonctionnement de la vanne double s'effectue par un cliquer sur son icône dans l'interface.

La compression et la décompression du fluide à son état liquide s'effectue à l'aide du surpresseur et du motoréducteur pas à pas dont la vitesse est contrôlable par le programme.

The screenshot shows a software window titled "Parametre\_avancées" with several sections for configuring advanced parameters:

- Valeurs Maximales des Capteurs de Pression:**
  - Capteur Basse Pression (B): 2 Bars
  - Capteur Pression Moyenne (M): 50 Bars
  - Capteur Haute Pression (H): 400 Bars
- Parametres des vannes de protection:**

Vanne	Voie_Communication	Pression_Fermeture
VE(Electronique)	01	2 Bars
VP(Pneumatique)	02	50 Bars
- Parametres de Vanne Double (Vannes de Regulation):**

Vanne	Voie_Communication	Temps_Ouverture (ms)
VD1	03	10
VD2	04	10

Temps Entre Fermeture VD1 et Ouverture VD2 (ms): 500
- Ports de Communication:**
  - Automate Contrôleur des Vannes (ex. COM1): COM1
  - Moteur Pas à Pas (ex. COM2): COM2

An "Appliquer" button is located at the bottom of the window.

Figure 33. Paramètres des ports de communication et des limites de sécurité.

Les vannes de protection des capteurs de pression sont de type tout ou rien aussi. Elles se ferment automatiquement dès l'atteinte des pressions maximales supportées par les capteurs

correspondants. Les valeurs des pressions maximales sont saisies par l'opérateur selon les caractéristiques des capteurs.

Les états des vannes sont visibles à l'opérateur via l'interface du programme. La couleur rouge d'une vanne signifie l'état fermé et la couleur verte signifie l'état ouvert.

Ce programme a été intégré dans un autre programme « Acquisition des Données », développé et utilisé au sein de laboratoire CEP/TEP, qui sert à acquérir les données récupérées des capteurs de mesure et qui est bien détaillé dans l'annexe 2.

## II – 7. Conclusion

L'automatisation a pour but d'améliorer la productivité des systèmes, réduire les travaux pénibles, améliorer la précision des résultats, limiter les risques d'erreurs et assurer un milieu de travail sécurisé.

Le choix des capteurs et des actionneurs est très important dans les systèmes de mesures et de production. Il est toujours limité par les conditions du travail.

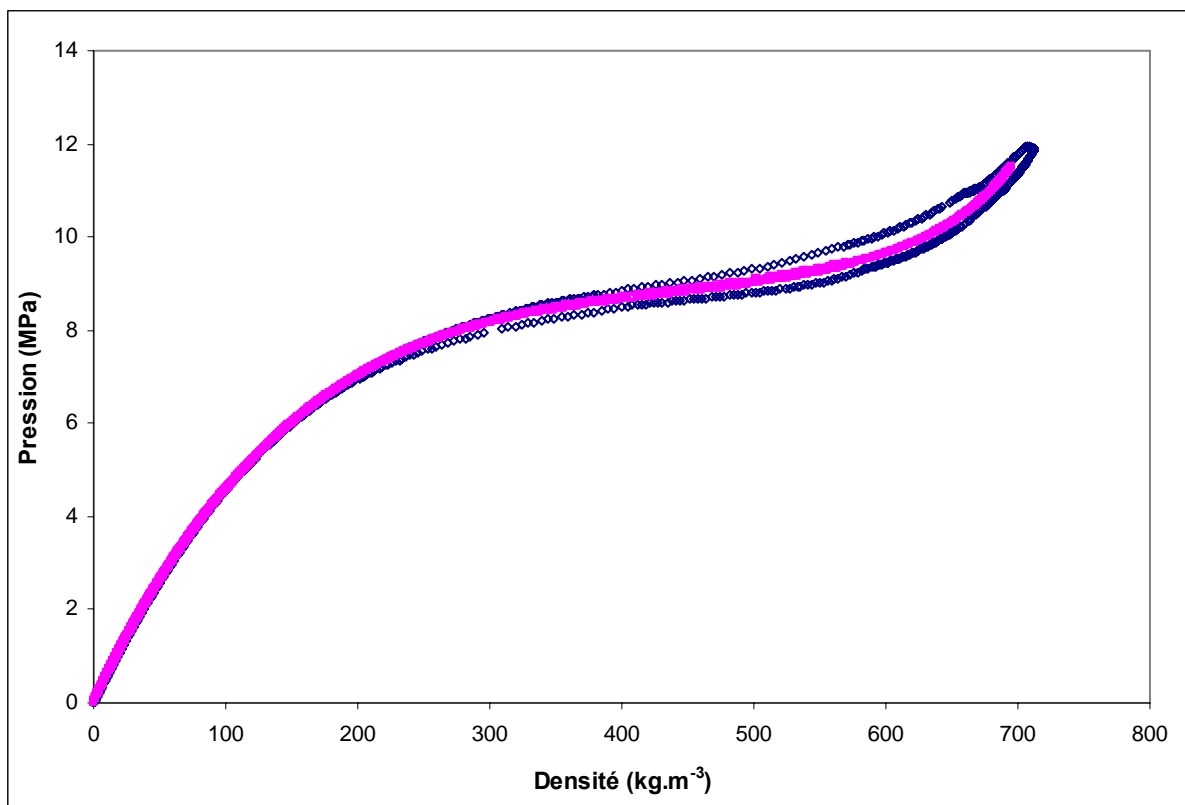


Figure 34. Isotherme supercritique de CO<sub>2</sub> à 313.15 K avant l'automatisation de l'appareillage (◇ : vitesse minimale réalisée 0.001 MPa/s) et après (□ vitesse réalisée 0.0005 MPa/s).

Il existe plusieurs langages de programmation, parmi eux Delphi Borland est le plus adapté pour effectuer le programme de pilotage utilisé pour ce travail car il est très utilisé dans notre laboratoire, il a une bibliothèque très riche et avec laquelle nous pouvons réaliser des interfaces graphiques très puissantes.

Le programme de pilotage utilisé dans ce travail assure une visualisation entière sur la procédure de mesure. Il assure aussi un contrôle complet de la procédure (sauf le chargement des produits dans la cellule de chargement et la mise sous vide), ce qui assure un niveau de sécurité plus élevé.

La vitesse de la compression et de la détente est contrôlable à partir de l'intervalle des délais d'alimentation entre les deux vannes de chargement et du réglage de la vitesse de rotation du motoréducteur.

Les variations de pression sont désormais ajustables à des valeurs inférieures à 0.0005 MPa/s (voir Figure 34). Ceci est tout à fait précieux dans le cas de fluides proches des conditions critiques où les effets thermiques sont marqués.

### **Chapitre III**

**« Etude des propriétés volumétriques du mélange dioxyde de carbone + isopropanol »**



# Etude des propriétés volumétriques du mélange dioxyde de carbone + isopropanol

## III – 1. Introduction

Les propriétés volumétriques sont très demandées pour certaines applications particulières comme l'extraction par les fluides supercritiques. L'intérêt de l'extraction par un fluide supercritique provient du fait que les propriétés de pouvoir solvant et de sélectivité varient rapidement en fonction de la pression et dans un domaine de température assez voisin de la température critique du solvant. Ces propriétés ainsi que la viscosité, le coefficient de transfert et conductibilité thermique, sont fortement reliées à la masse volumique de la phase supercritique. L'avantage des fluides supercritiques provient du fait de leur grande compressibilité associée à un fort coefficient de transfert et une faible viscosité. Dans ce type d'extraction, le dioxyde de carbone est largement utilisé car il existe en grande quantité, il est bon marché et non toxique. De plus, son point critique se situe à une température et une pression peu élevées (304.2 K et 7.39 MPa) ce qui permet de passer facilement et sans grande consommation d'énergie, de l'état liquide à l'état supercritique et vice-versa. Le problème majeur avec le dioxyde de carbone c'est qu'il est un composant non polaire, ce qui lui rend non capable à avoir des interactions avec les composants polaires ce qui diminue sa sélectivité. Pour résoudre ce problème, un co-solvant est utilisé en général avec le dioxyde de carbone. Le rôle de co-solvant est d'améliorer la sélectivité.

Les industries chimiques, pétrochimiques, agro-alimentaires et pharmaceutiques ont beaucoup bénéficié de cette nouvelle technologie d'extraction. Pour cette raison, la combinaison entre le dioxyde de carbone comme solvant et un alcool (par exemple l'isopropanol) comme co-solvant a été le sujet de beaucoup d'études de propriétés volumétriques [78].

Beaucoup d'études ont présenté des données expérimentales d'équilibre « liquide-vapeur » sur certaines compositions du système binaire  $\text{CO}_2$  + isopropanol [79 à 90] (numéros CAS : 124-38-9, 67-63-0 respectivement), très peu ont présenté des données de masse volumique dans la phase liquide [79-82], mais aucune n'a présenté une étude fiable et complète sur ce système.

Le but de cette étude est de réaliser des mesures sur les propriétés volumétriques du mélange  $\text{CO}_2$  + isopropanol afin d'étudier les modifications et les améliorations qui peuvent être apportées à l'appareillage et de fournir un banc de données sur la globalité du système qu'on peut utiliser dans la modélisation et le calcul des grandeurs dérivées de ce système. Ces

mesures ont aussi été utilisées dans le cadre d'une étude sur le séchage par le CO<sub>2</sub> supercritique des aérogels de silice [91].

Dans ce travail, les compositions du mélange étudiées sont d'environ (0.06, 0.14, 0.20, 0.42, 0.60, 0.80, 0.95, et 0.97) en fractions molaires de CO<sub>2</sub>, pour des températures (de 303.10 à 348.00 K) sous hautes pressions.

Les propriétés de tous les fluides utilisés dans ce travail sont représentées dans l'annexe 10.

### III – 2. Préparation du mélange

La quantité nécessaire des deux produits est déterminée à partir de la composition du mélange souhaité. La cellule de chargement sous vide est pesée, puis remplie avec la quantité désirée de l'isopropanol (fourni par Reactor<sup>TM</sup> Prolabo avec une pureté certifiée de plus de 99.90 GC). Ensuite nous dégazons l'isopropanol afin de ne pas avoir d'autre composant dans le mélange. La cellule est pesée de nouveau afin de connaître la quantité exacte restante (une partie de l'isopropanol quitte la cellule pendant le dégazage).

On ajoute le CO<sub>2</sub> (fourni par Air liquide avec une pureté certifiée de plus de 99.99 %) selon la quantité nécessaire (choix de la pression de chargement) pour atteindre la composition désirée avant de réaliser une nouvelle pesée. Le Tableau 11 présente les compositions étudiées. La masse totale des produits introduits dans la cellule de chargement doit être suffisante pour faire toutes les isothermes<sup>4</sup>. Le calcul d'incertitude sur la fraction molaire est détaillé dans l'annexe 9.

CO <sub>2</sub> (g)	1.359	5.738	9.325	20.832	19.904	22.783	54.421	85.182
isopropanol (g)	29.685	48.557	50.713	38.521	17.482	8.057	3.978	3.418
Quantité totale (g)	31.044	54.295	60.038	59.353	37.386	30.840	58.399	88.600
Fraction molaire en CO <sub>2</sub>	0.05886	0.13896	0.20073	0.424828	0.608608	0.794315	0.94920	0.971456
Incertitude	4.E-05	2.E-05	2.E-05	5.E-05	2.E-05	1.E-05	1.E-05	8.E-06

**Tableau 11. Les compositions réalisées avec les quantités des produits et les incertitudes sur les fractions molaires.**

<sup>4</sup> En général, une quantité de 50 g est suffisante pour faire 5 isothermes.

### III – 3. Protocole opératoire

Pendant le temps de remplissage de la cellule par le mélange, les températures du tube vibrant et du bain principal ont été ajustées de manière que la température du tube vibrant soit égale à la température de mesure et que la température du bain soit légèrement supérieure à la température du tube afin de garantir un changement de phase de l'état gazeux à l'état liquide à l'intérieur du tube vibrant. Ensuite la cellule est pressurisée aux environs de 10 MPa<sup>5</sup> à l'aide d'une bouteille d'azote de 20 MPa connectée à la cellule, puis on agite manuellement la cellule afin d'obtenir un mélange homogène à l'aide des pièces en téflon qui ont été ajoutés dans la cellule. Après avoir enregistré la valeur de la période sous vide, le mélange est introduit dans le circuit du tube vibrant qui a déjà été mis sous vide au préalable. La variation de pression dans le tube vibrant doit être de l'ordre de 0.005 MPa/s pour garantir un système quasi stable dans le tube [6]. Après avoir dépassé la pression du point de rosée (voir Figure 35), nous compressons rapidement jusqu'à la valeur maximale de pression désirée. Nous purgeons deux ou trois fois pour obtenir un mélange homogène de composition égale à celle du chargement. La température du bain principal est alors réglée à une valeur légèrement inférieure à la température du tube vibrant pour promouvoir le changement de phase de l'état liquide à l'état gazeux dans le tube vibrant. Ensuite nous effectuons une décompression lente (0.005 MPa/s) jusqu'en dessous de la pression du point de bulle.

Le protocole de mesure complet pour la détermination des pressions des points de bulle et de rosée ont été détaillés précédemment.

### III – 4. Résultats et discussion

Des mesures sur six compositions qui sont : 0.14, 0.20, 0.42, 0.60, 0.80, 0.95, et 0.97 fraction molaire en CO<sub>2</sub> ont été faites. Ces compositions nous permettent de couvrir toute la gamme de composition. Cinq isothermes (308.10, 313.10, 323.07, 333.00 et 348.00 K)<sup>6</sup> ont été réalisées pour chacune des compositions et à des pressions allant du vide jusqu'à (10-17) MPa.

Pour chaque composition à chaque température, l'évolution de la période de vibration avec la pression a été enregistrée. La détermination des pressions des points de rosée et de bulle a été effectuée graphiquement, voir Figure 35 et Figure 36.

---

<sup>5</sup> 10 MPa sont suffisants pour avoir le mélange homogène à l'état liquide.

<sup>6</sup> La température critique du dioxyde de carbone est 304.21 K



La masse volumique a été déterminée selon la méthode FPMC [7]. L'annexe 11 présente des données sélectionnées du résultat obtenu pour toutes les compositions et les températures étudiées.

Les points de bulle du mélange ont été difficilement identifiés pour les faibles compositions contrairement à ceux des compositions élevées où la quantité de dioxyde de carbone est plus importante. Ceci est dû à une viscosité élevée et un coefficient de transfert faible pour les faibles compositions ce qui rend la manipulation manuelle difficile.

Les points de rosée ne sont pas présentés dans ce travail car cet appareil ne peut pas les détecter correctement à des très faibles pressions (les données de la littérature montrent des pressions de rosée autour de la pression atmosphérique selon la composition du mélange [79, 83, 84, 85, 87, 88, 89 et 90]).

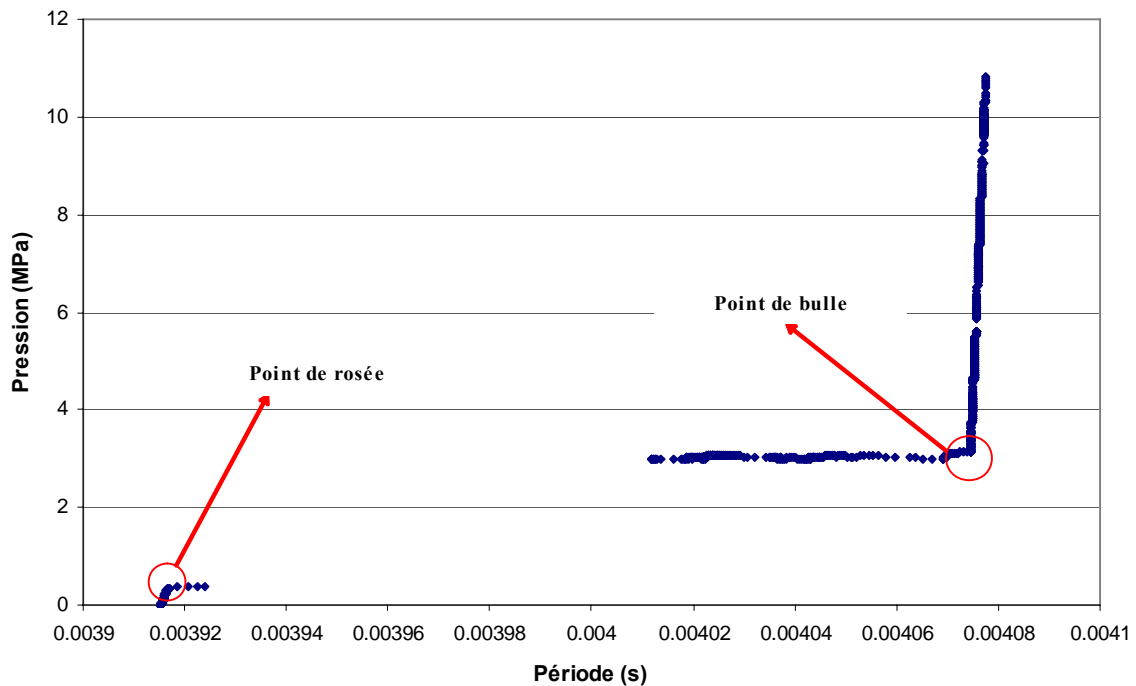
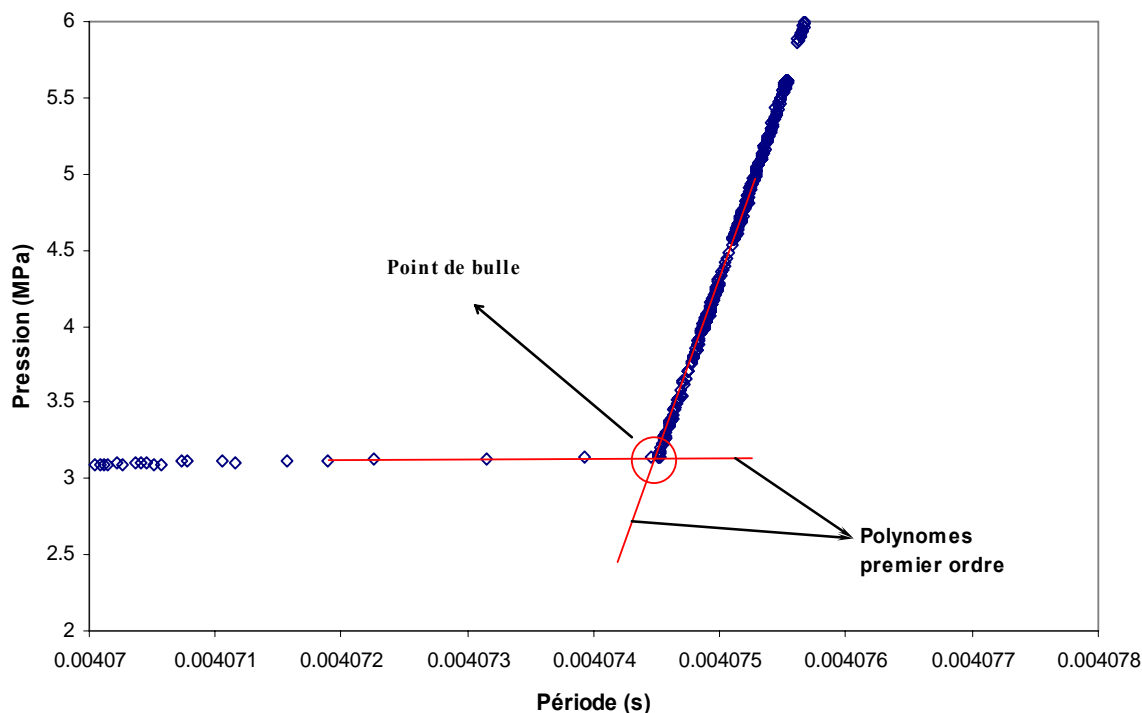


Figure 35. Visualisation des points de rosée et de bulle.



**Figure 36. Détermination graphique de la pression de bulle.**

Le Tableau 12 montre l'incertitude sur les différentes valeurs mesurées.

	Pression (0 à 0.2 MPa) (Pa)	Pression (0.2 à 5 MPa) (Pa)	Pression (5 à 25 MPa) (Pa)	Température (K)	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Période (s)	Composition (molaire)
Incertitude	± 55	± 1500	± 3000	± 0.017	± 0.18	± 1.8 × 10 <sup>-5</sup>	± 2.2E-05

**Tableau 12. L'incertitude sur les différentes valeurs mesurées.**

Ainsi, nous avons comparé nos résultats expérimentaux aux données de la littérature. Il y a très peu de données de masse volumique dans la littérature qui correspondent à notre domaine de travail (au niveau des températures, pressions et compositions étudiées). La Figure 37 montre une comparaison entre nos résultats obtenus à une température de 313.10 K et des différentes fractions molaires en CO<sub>2</sub> (0.20035, 0.42481, 0.60681, 0.79431 et 0.97146) et les résultats obtenus par Yagunima et al. [79] à 313.15 K et à des fractions molaires en CO<sub>2</sub> de 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 et 0.97.

Le Tableau 13 représente les déviations entre nos résultats et les résultats de Yagunima et al. pour les compositions (0.20035, 0.60681, 0.79431 et 0.97146). D'après ce tableau, nous constatons un bon accord entre nos résultats et les résultats obtenus par Yagunima et al. sauf

pour la composition de 0.97146 fraction molaire en CO<sub>2</sub> où le mélange est proche de son point critique.

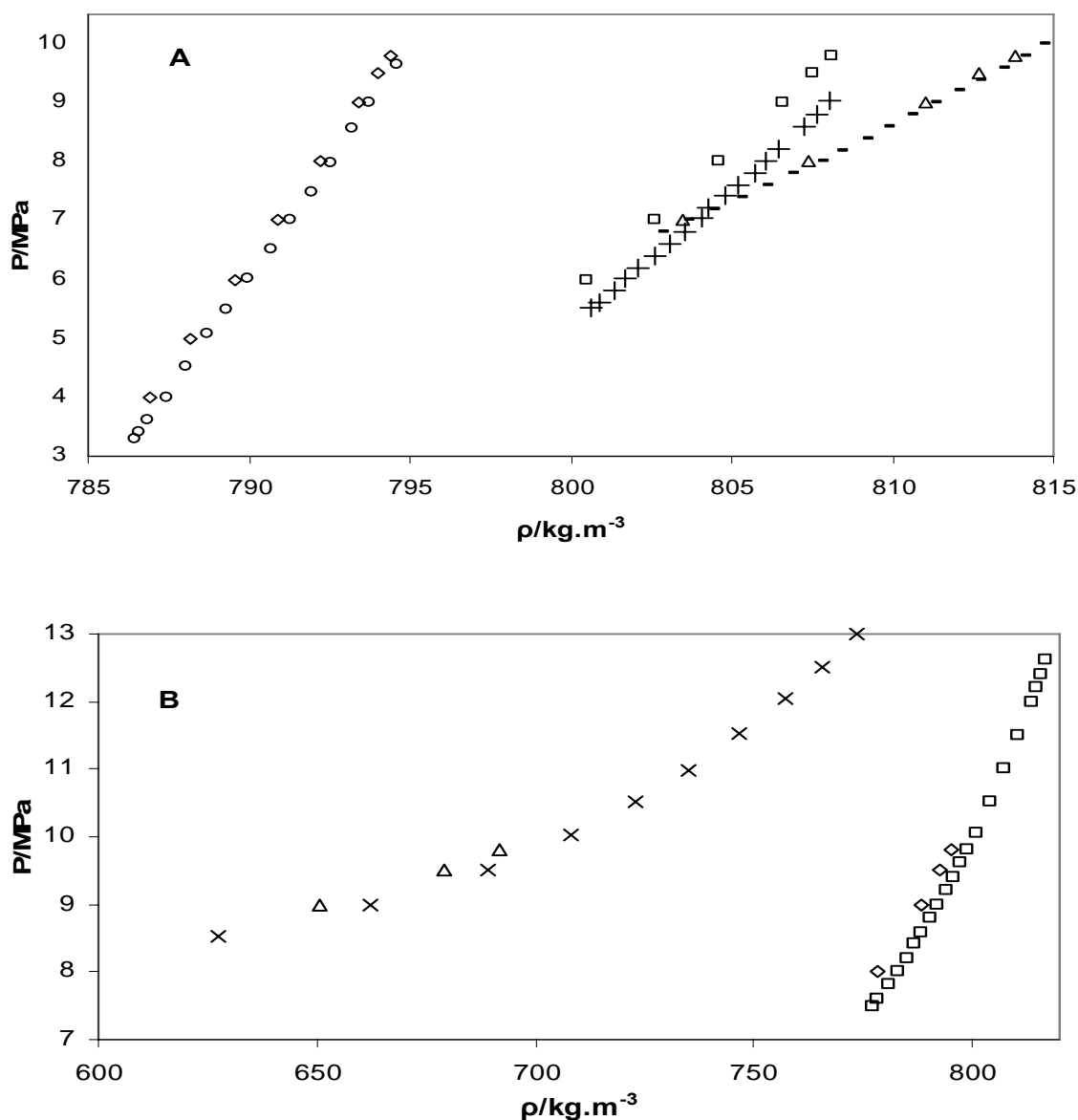


Figure 37. Masses volumiques expérimentales du mélange CO<sub>2</sub> (1) + isopropanol (2) à 313.10 K confrontés aux résultats de Yagunima et al. [79] à 313.15 K. A : (Résultats expérimentaux :  $x_1 = 0.20035$  ( $\circ$ ),  $0.42481$  ( $+$ ),  $0.60681$  ( $-$ ), Yagunima et al.  $x_1 = 0.20$  ( $\diamond$ ),  $0.40$  ( $\square$ ),  $0.60$  ( $\Delta$ )), B : (Résultats expérimentaux :  $x_1 = 0.79431$  ( $\square$ ),  $0.97146$  ( $\times$ ), Yagunima et al.  $x_1 = 0.80$  ( $\diamond$ ),  $0.97$  ( $\Delta$ )).

Résultats expérimentaux	Yagunima et al. [79]	Déviations moyennes	
		absolu	Relatif
T = 313.10 K	T = 313.15 K		
$x_1$	$x_1$	Kg.m <sup>-3</sup>	%
0.2004	0.20	-0.41	0.05
0.6068	0.60	-0.18	0.02
0.7943	0.80	-3.98	0.51
0.9715	0.97	-11.73	1.75

**Tableau 13. Déviations moyennes et absolues de masse volumique entre les résultats de ce travail et les résultats obtenus par Yagunima et al. [79].**

### **III – 4.1. Phénomène supercritique**

L'importance de l'utilisation du dioxyde de carbone supercritique comme fluide d'extraction provient de sa masse volumique élevée et proche de la masse volumique des liquides, de sa forte compressibilité qui ressemble à la compressibilité des gaz et de ses intérêts économiques (disponible en grande quantité, bon marché, non toxique, etc.).

Le dioxyde de carbone a été utilisé dans cette étude à des températures plus élevées que sa température critique (304.2 K). Toutefois, le mélange (dioxyde de carbone + isopropanol) n'était dans son état supercritique que dans certains isothermes (les températures 333.04 et 347.99 K pour le mélange de 0.9492 fraction molaire en CO<sub>2</sub> et 323.07, 333.04 et 347.99 K pour le mélange de 0.9715 fraction molaire). Pour ces isothermes supercritiques la masse volumique a été tracée en fonction de la pression sur toute la gamme de pression proposée lors de la compression et de la décompression.

La Figure 38 montre l'évaluation de la pression en fonction de la masse volumique pour le mélange de 0.9715 fraction molaire en CO<sub>2</sub> à 323.06 K.

Ce que nous pouvons distinguer sur cette figure est que la courbe de la pression en fonction de la masse volumique lors de la compression ne se superpose pas à celle lors de la décompression, c'est-à-dire que la masse volumique du mélange lors de la compression n'égale pas la valeur mesurée lors de la décompression pour les mêmes températures et pressions. D'une manière plus précise, nous remarquons que la masse volumique du mélange supercritique du dioxyde de carbone + isopropanol lors de la compression, et dans la zone où la pression est plus petite que la pression critique du mélange, est plus petite que la masse volumique du même mélange lors de la décompression et vice-versa dans la zone des pressions plus hautes que la pression critique du mélange à cette température. Cette différence peut arriver dans certains endroits à 14 kg.m<sup>-3</sup>, soit 7.57% de la masse volumique mesurée (cas de la fraction molaire 0.9715 en CO<sub>2</sub> à 323.07 K et 7.04 MPa).

Cela peut être expliqué par le fait que la variation de la pression cause une déstabilisation thermique dans le tube vibrant ce qui influence la masse volumique du mélange. Ces variations de température ne peuvent pas être mesurées dans ce type d'appareillage car la localisation de la sonde de température est à l'extérieur du tube vibrant (la sonde est située dans la cuve du tube qui a la forme d'un U, et non pas à l'intérieur du tube). Cette position de la sonde de température ne cause pas de problème dans le cas des fluides non supercritiques

car la conductivité thermique des fluides est assez élevée et la température mesurée n'est pas très différente de celle de l'intérieur du tube. Par contre, dans le cas des fluides supercritiques, la conductivité thermique est très faible, surtout quand le fluide est proche du point critique [92], ce qui conduit à mesurer une température différente de la température vraie à l'intérieur du tube vibrant. Cette conclusion a été vérifiée en faisant les tests suivants sur le dioxyde de carbone supercritique :

- Faire la même isotherme mais pour des vitesses de compression et de décompression différentes.
- Faire plusieurs isothermes à différentes températures proches et loin du point critique.
- Faire la même expérience à l'aide d'une cellule à volume variable (la méthode de mesure statique garantit la stabilisation du système).

La Figure 39 montre l'évolution de la pression à 313.10 K du dioxyde de carbone en fonction de la masse volumique mesurée par le densimètre à tube vibrant pour différentes vitesses de compression et de décompression (0.001, 0.007 et 0.02 MPa.s<sup>-1</sup>). Il est remarquable que les courbes de compression et de décompression ont une tendance à se rapprocher aux faibles vitesses ce qui justifie que cette différence de masse volumique provient de la déstabilisation thermique du système. Le Tableau 14 montre les valeurs mesurées de la masse volumique à différentes vitesses pour l'isotherme à 313.10 K. Nous remarquons dans ce tableau que les valeurs mesurées de la masse volumique s'approchent des valeurs vraies aux faibles vitesses, mais qu'elles n'atteignent pas exactement ces mêmes valeurs, même à la plus faible vitesse (0.001 MPa.s<sup>-1</sup>).

Nous constatons à la Figure 39 qu'aux pressions inférieures à la pression critique du CO<sub>2</sub>, les valeurs de masse volumique sont les mêmes que ce soit en compression ou décompression pour les trois vitesses étudiées alors qu'une divergence apparaît au dessus de la pression critique.

La régulation de la vitesse de chargement et de déchargement a été faite à l'aide de la vanne de régulation manuelle. Nous avons pu introduire le dioxyde de carbone à une vitesse assez faible mais non régulière tout au cours de la manipulation. Toutefois, cette vitesse est inaccessible manuellement dans le cas du mélange dioxyde de carbone + isopropanol, ce qui nécessite l'installation de la presse volumétrique à pressurisation qui a été détaillée dans le paragraphe II – 6.6.1.2.

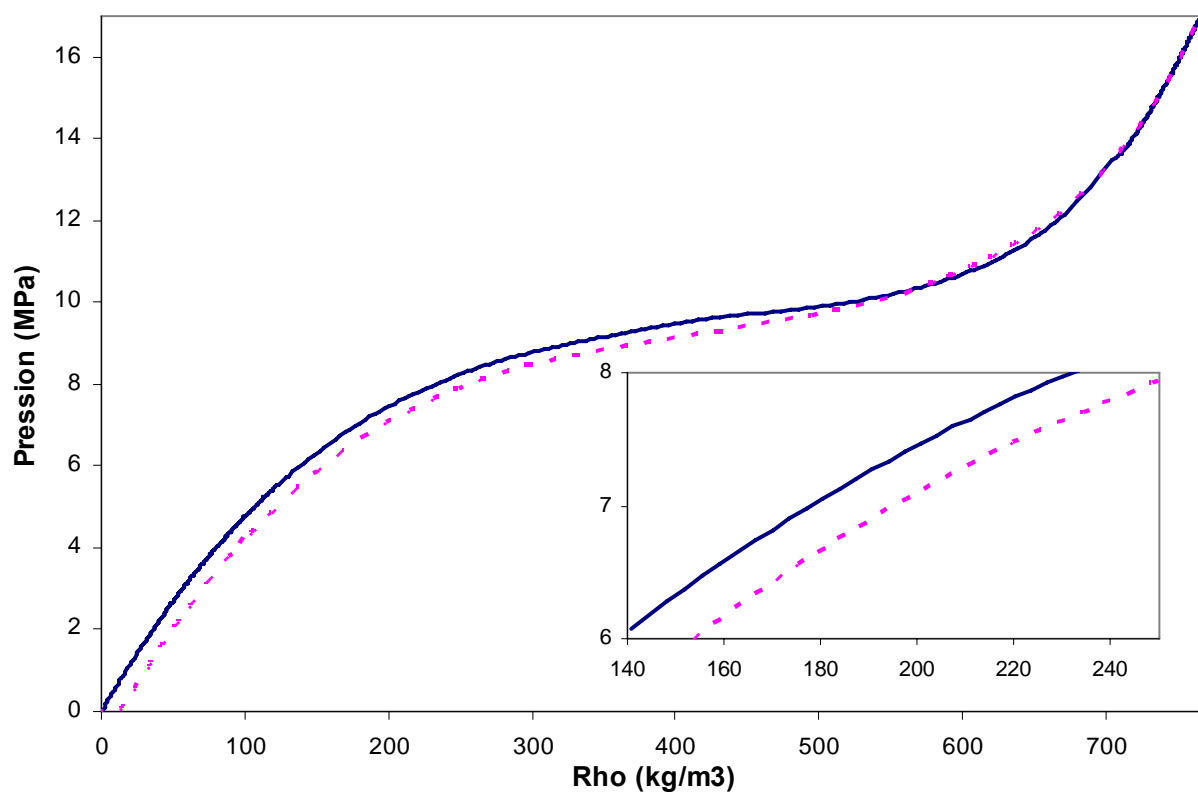
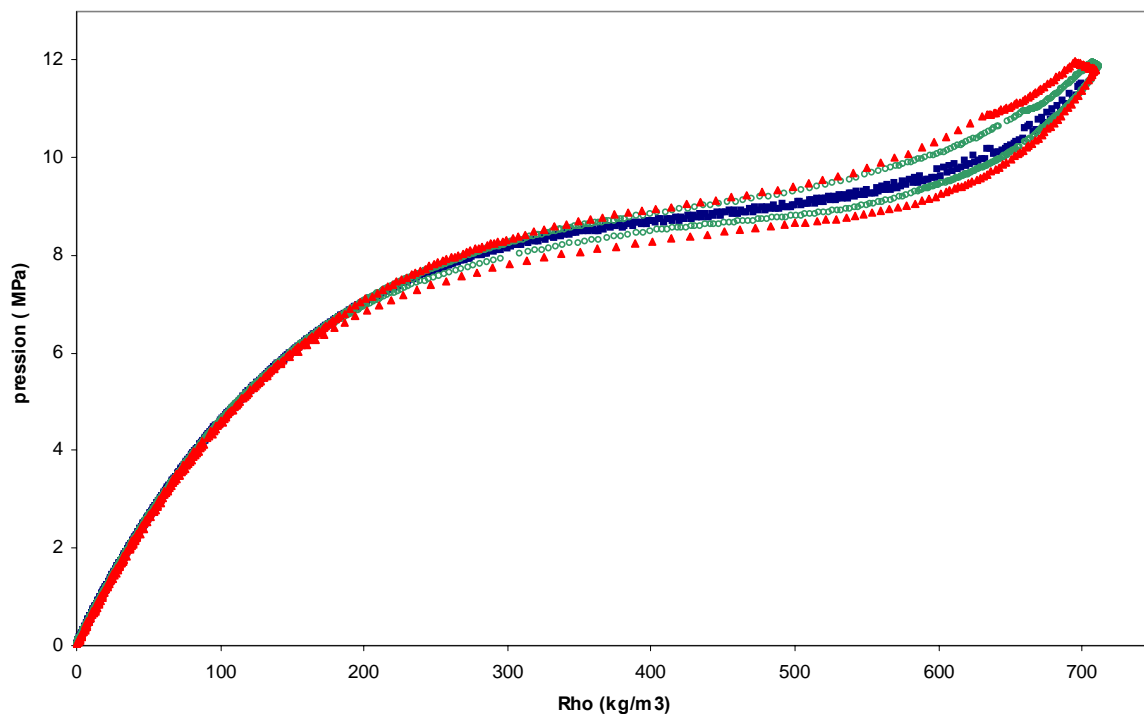


Figure 38. Isotherme supercritique du mélange CO<sub>2</sub> (1) + isopropanol (2) pour  $x_1 = 0.97$  et  $T=323.06$  K ( — Compression, - - - décompression).

Vitesse (MPa.s <sup>-1</sup> )	Pression (MPa)		Masse volumique (kg.m-3)		Ecart (kg.m-3)	Masse volumique littérature	Ecart (%)
	Compression	Décompression	Compression	Décompression			
0.001	9.885	9.885	611.78	626.14	14,36	619,42	2.3%
0.007	9.875	9.876	578.48	636.51	58,03	618,59	9.4%
0.02	9.881	9.882	559.87	644.86	84,99	619,09	13.7%

Tableau 14. L'influence de la vitesse de compression et de décompression sur la masse volumique mesurée.



**Figure 39. Evolution de la pression du dioxyde de carbone en fonction de la masse volumique mesurée par le tube vibrant à 313.12 K et pour différentes vitesses de compression et de décompression (■) 0.001, (○) 0.007, (▲) 0.02 MPa/s).**

Le même test sur le dioxyde de carbone a été répété pour plusieurs températures. Cet écart entre les valeurs mesurées de la masse volumique a une tendance à disparaître quand les températures s'éloignent de la température critique, voir Figure 40.

Le densimètre à tube vibrant est une méthode dynamique de mesure des propriétés volumétriques. Le système est considéré quasi stable quand la vitesse de chargement et de déchargement ne dépasse pas la valeur  $0.005 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nous avons vu que cette vitesse n'assure pas une stabilité du système quand on travaille avec des fluides supercritiques.

Pour valider cette hypothèse que la différence de la masse volumique mesurée provient de la déstabilisation thermique du système, il fallait faire une isotherme du dioxyde de carbone supercritique à l'aide d'une méthode de mesure statique. L'appareillage de la cellule à volume variable est une technologie de mesure de propriétés volumétriques basée sur la méthode statique. Cet appareil a été utilisé pour valider notre hypothèse comme l'explique le paragraphe suivant.

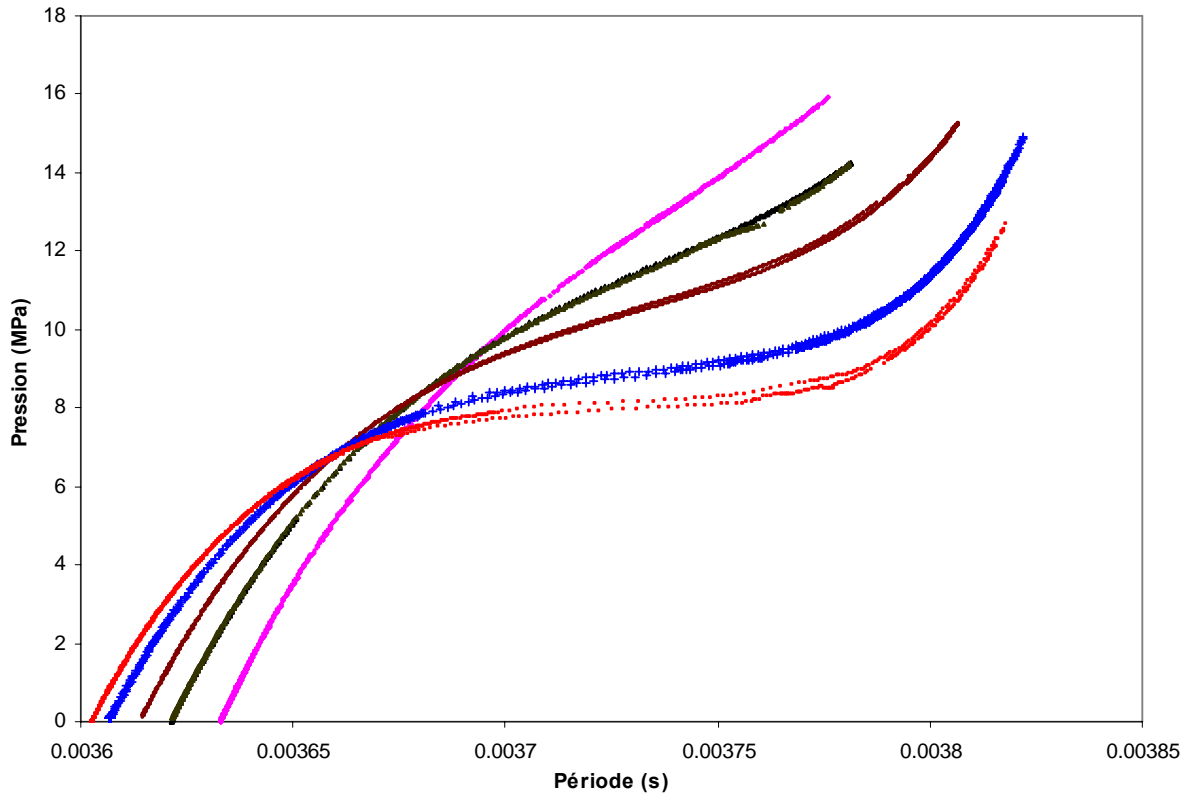


Figure 40. Evolution de la période de vibration en fonction de la température du dioxyde de carbone supercritique en compression et décompression (■ 308.15, + 313.15, ● 323.15, ▲ 333.15 et ◆ 348.15 K).

### III – 4.2. Résultats des mesures avec la cellule à volume variable

L'étude du phénomène supercritique a été reprise sur la cellule à volume variable car, par cette méthode, l'équilibre est assuré.

Le protocole de mesure associé à cet appareil est détaillé dans le paragraphe I-3.2.

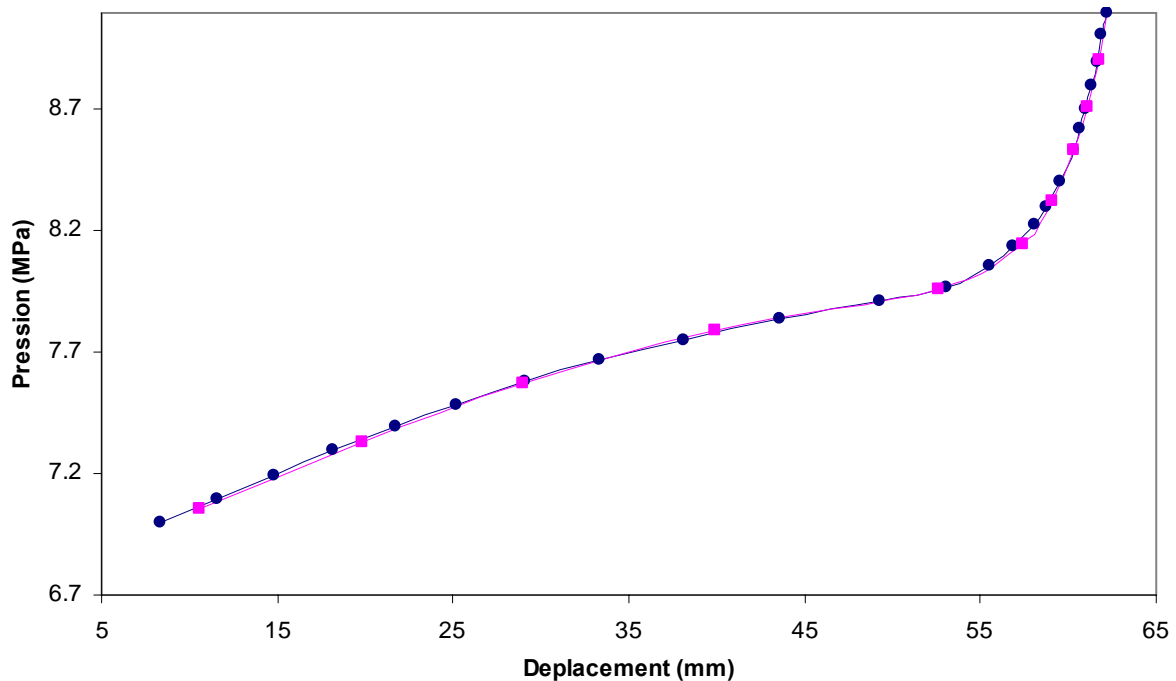
Après avoir mis l'ensemble du circuit et la cellule sous vide, nous avons chargé la cellule avec le CO<sub>2</sub> (13.2406 g), la température a été réglée à 308.15 K. Nous avons augmenté la pression dans la cellule jusqu'à 9 MPa (car la cellule ne supporte pas une pression plus élevée). Nous avons étudié seulement la région où la pression est voisine et plus élevée que la pression critique car la différence entre la compression et la détente se passe dans cette région. Le Tableau 15 montre l'incertitude sur les différentes grandeurs mesurées.

Grandeur	Pression (MPa)	Température (T1) (K)	Température (T2) (K)	Poids (g)
Incertitude	0.0004	0.04	0.05	0.0007

Tableau 15. Incertitudes sur les différentes grandeurs mesurées



Le changement de pression a été fait par étapes, à chaque étape nous attendons que le système atteigne son équilibre (température stable). Le temps passé pour atteindre chaque point d'équilibre était d'environ 35 minutes. La Figure 41 montre l'évolution de la pression en fonction du déplacement du piston (le déplacement du piston est proportionnel au volume dans la cellule). Dans cette figure nous observons la disposition des courbes de la compression/ décompression, ce qui justifie la proposition que la cause de ce phénomène supercritique est les effets thermiques.



**Figure 41. Evolution de la pression du dioxyde de carbone avec le déplacement du piston dans la cellule à volume variable à  $T = 308.15 \text{ K}$  (● compression, ■ décompression).**

Cette conclusion semble correcte pour la région supercritique ( $P_{\text{exp}} \geq P_c$  et  $T_{\text{exp}} \geq T_c$ ) du mélange. Mais elle ne l'est pas à basses pressions car le mélange n'est plus monophasique mais diphasique.

Comme nous allons le voir plus tard dans cette étude, le mélange, à des compositions et températures élevées, passe par une région de condensation rétrograde où le mélange devient diphasique. Lors d'une condensation rétrograde, des très petites quantités de liquides se forment et le changement de la masse volumique est très faible et n'est pas détectable par le densimètre à tube vibrant.

### III – 4.3. Traitement des données

#### III – 4.3.1. Calcul des volumes molaires du mélange CO<sub>2</sub> (1)/isopropanol (2)

Il existe plusieurs modifications de l'équation d'état de Peng-Robinson. Pour cette étude, nous avons choisi la modification apportée par Melhem et al. [23] car la dépendance des paramètres du terme attractif en fonction de la température donne une bonne description de la tension de vapeur des composés purs [88], et aussi cette modification donne de bons résultats dans les régions sous et supercritique [23]. Les paramètres de corps purs ( $m, n$ ) du dioxyde de carbone et de l'isopropanol ont aussi été pris de Melhem et al, ils sont donnés dans le Tableau 16.

Composé	Formule	N° CAS	$T_k^c / K$	$P_k^c / MPa$	$\rho_k^c / kg.m^{-3}$	$m$	$n$
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	124-38-9	304.2	7.39	468.2	0.6877	0.3813
isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	67-63-0	508.3	4.76	273.2	1.1979	0.8456

Tableau 16. Paramètres de corps purs utilisés [103].

L'équation de Peng-Robinson pour un mélange binaire s'écrit sous la forme :

$$P = \frac{RT}{v_m - b_m} - \frac{a_m}{v_m(v_m + b_m) + b_m(v_m - b_m)} \quad (39)$$

où :

$P$  : pression (Pa)

$T$  : température (K)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$v_m$  : volume molaire du mélange ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )

Les paramètres décrivant les interactions attractives  $a_m$  et le covolume du mélange binaire  $b_m$  sont déterminés à partir de la règle de mélange Panagiotopoulos et Reid [93] et sont donnés respectivement à partir des équations 40 et 41.

$$a_m = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_2 \quad (40)$$

$$b_m = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (41)$$

où

- $x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  (avec  $i = 1$  ou  $2$ , qui désignent respectivement le CO<sub>2</sub> et l'Isopropanol)

- $b_i$  ( $i = 1$  ou  $2$ ) est une constante déterminée selon la relation :  $b_i = \frac{0,07780RTc_i}{Pc_i}$  (où  $T_{ci}$  et  $P_{ci}$

sont respectivement la température et la pression critiques du corps pur  $i$ )

- $a_i$  est déterminé selon la relation :  $a_i = a_i^0 \alpha(\omega, T_r)$  avec

$$- a_i^0 \text{ déterminé à partir de la relation : } a_i^0 = \frac{0,45724R^2Tc_i^2}{Pc_i}$$

$$- \alpha(\omega, T_r) \text{ est calculé par la formule : } \ln(\alpha) = m \left[ 1 - \frac{T}{Tc_i} \right] + n \left[ 1 - \sqrt{\frac{T}{Tc_i}} \right]^2$$

- $a_{12}$  est déterminé selon la relation :  $a_{12} = (1 - K_{12}) \sqrt{a_1 a_2}$

$$K_{12} \text{ est donné par la formule : } K_{12} = k_{12} - (k_{12} - k_{21})x_1$$

Selon Melhem et al. (1989), le paramètre  $K_{12}$  ne dépend pas de la température car la différence entre la plus haute température et la plus basse ne dépasse pas 40 K. Les paramètres  $k_{12}$  et  $k_{21}$  sont déterminés expérimentalement par Bamberger et Maurer [88]. Les facteurs  $k_{12}$  et  $k_{21}$  obtenus sont respectivement 0,1467 et 0,1005.

Ainsi, connaissant la pression et la température, il est possible de déterminer le volume molaire du mélange ( $v_m$ ), en résolvant l'équation polynomiale suivante:

$$Pv_m^3 + v_m^2(Pb_m - RT) + v_m(-3Pb_m^2 - 2RTb_m + a_m) + (Pb_m^3 + b_m^2RT - a_m b_m) = 0 \quad (42)$$

Le volume molaire idéal a été déterminé à partir de la relation :

$$v_m^{id} = \sum_i v_i x_i$$

où  $v_i$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est le volume molaire du composé pur  $i$  déterminé à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson (eq. 39).

Le volume molaire expérimental est déterminé à partir des données expérimentales de la masse volumique via la relation 43.

$$v_m^{\text{exp}} = \left( \sum_i x_i M_i \right) \cdot \rho^{\text{exp}^{-1}} \quad (43)$$

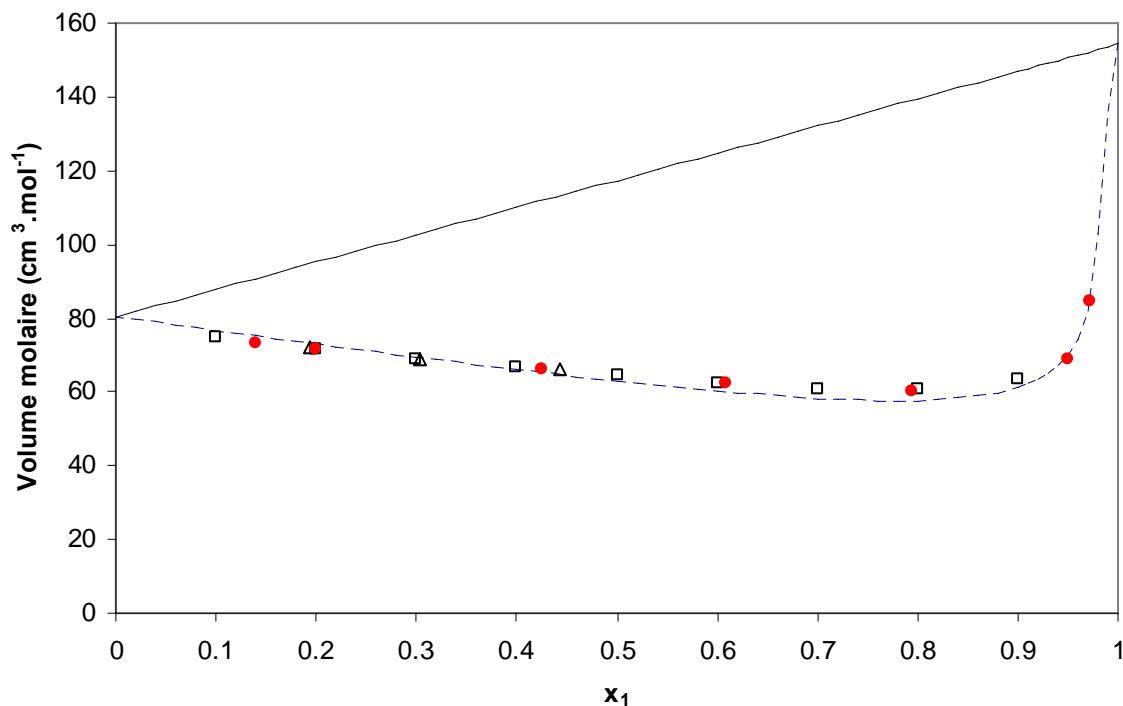
où  $M_i$  est la masse molaire ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) du component  $i$ ,  $\rho^{\text{exp}}$  la masse volumique expérimentale mesurée ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Sur la Figure 42 sont tracées les évolutions expérimentales du volume molaire du mélange  $\text{CO}_2/\text{IPA}$  pour les différentes compositions étudiées (fractions molaire en  $\text{CO}_2$  de 14, 20, 40, 60, 80, 95 et 97 %) à 8 MPa et 313.10 K. Sur la même figure ont été tracés les volumes

molaires du mélange calculés par la loi de mélange des solutions idéales et les volumes molaires du mélange calculés par l'équation d'état de Peng-Robinson adaptée aux mélanges binaires par Melhem et al. Les données de la littérature ont aussi été reportées sur la même figure (Yaginuma et al. [79], Zuniga-Moreno et al. [82]).

La Figure 43 présente nos données expérimentales du volume molaire confrontées aux données calculées par la loi des solutions idéales et l'équation d'état de Peng-Robinson modifié par Melhem et al. aux températures étudiées (308.10, 313.10, 323.07, 333.00 et 348.00).

Dans les deux figures, le volume molaire est exprimé en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . La pression de 8 MPa a été choisie car elle correspond à la pression utilisable dans le cas du séchage de l'aérogels de silice par le dioxyde de carbone supercritique [91]. L'annexe 11 présente les résultats expérimentaux de toute la phase liquide.



**Figure 42. Volumes molaires expérimentaux du mélange  $\text{CO}_2(1) / \text{IPA}(2)$  à 8 MPa et 313.10 K (●) confrontés aux volumes molaires calculés par la loi de mélange des solutions idéales (—), aux volumes molaires calculés par l'équation d'état PR modifiée par Melhem et al. (---) et aux données de la littérature, Yaginuma et al. [79] (□), Zuniga-Moreno et al. [82] (Δ).**

Dans le Tableau 17 ont été introduits les volumes molaires expérimentaux ( $v_m^{\text{exp}}$ ) ainsi que ceux déterminés par l'équation Peng-Robinson ( $v_m^{\text{PR}}$ ) et les écarts relatifs correspondants ( $\delta$ ). Les volumes molaires expérimentaux du mélange peuvent être considérés comme proches de ceux déterminés par l'équation Peng-Robinson. En effet, l'écart relatif varie entre 0,5 et 5 %.

Comme nous pouvons bien le voir dans la Figure 42, nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux de Yaginuma et al. [79] et Zuniga-Moreno et al. [82].

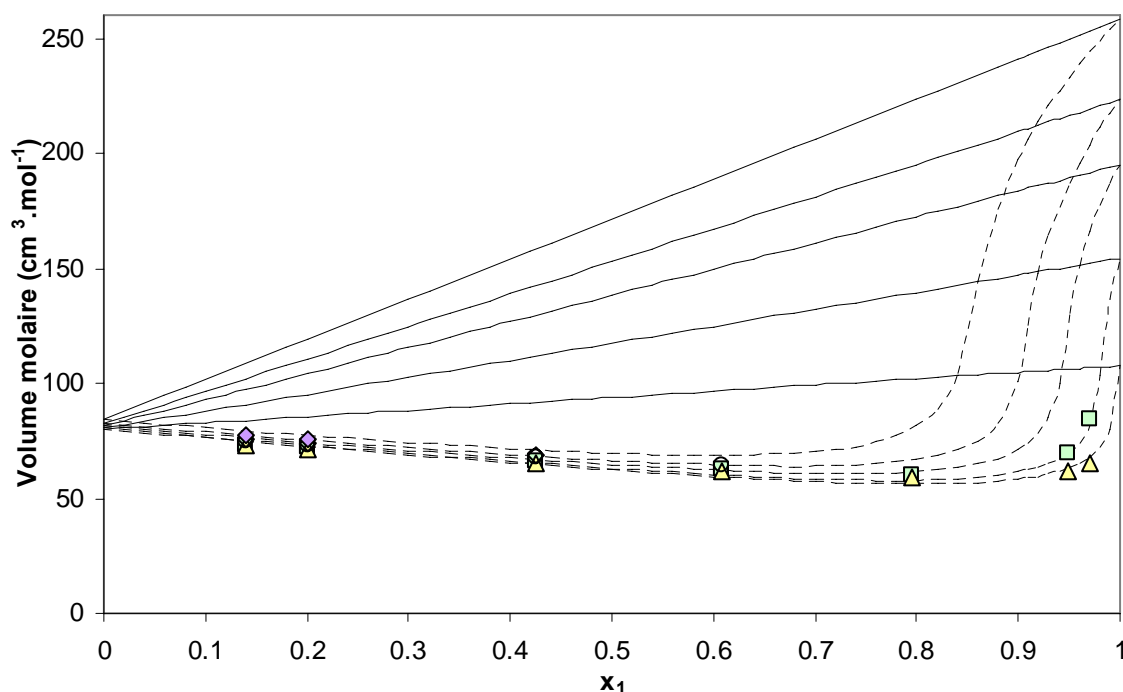


Figure 43. Volumes molaires expérimentaux du mélange CO<sub>2</sub> (1) / IPA (2) à 8 MPa et aux températures : 308.10 K :( $\Delta$ ), 313.10 K :( $\square$ ), 323.07 K : ( $\circ$ ), 333.00 K : ( $\diamond$ ) et 348.00 K : (+) confrontés aux volumes molaires calculés, à 8 MPa et aux mêmes températures, par la loi de mélange des solutions idéales (—) et aux volumes molaires calculés par l'équation d'état PR modifiée par Melhem et al. (----).

X <sub>1</sub>	P = 8 MPa, T = 313.10 K		
	$V_m^{\text{exp}}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$V_m^{\text{PR}}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\delta$ (%)
0.9715	84.49	82.77	2.04
0.9492	69.14	69.57	0.62
0.7943	60.42	57.67	4.56
0.6086	62.28	60.09	3.50
0.4248	66.04	65.29	1.13
0.2003	71.75	73.01	1.74
0.1390	73.41	75.24	2.49

Tableau 17. Volumes molaires du mélange CO<sub>2</sub> (1) / IPA (2) expérimentaux ( $v_m^{\text{exp}}$ ) et calculés à partir de l'équation de l'état de Peng-Robinson ( $v_m^{\text{PR}}$ ) et les écarts relatifs correspondants ( $\delta$ ).

Nous remarquons sur les Figure 42 et Figure 43 l'égalité des volumes molaires calculés la loi des solutions idéales et par l'équation d'état de Peng-Robinson modifiée pour les corps purs

(compositions  $x_1 = 0$  et  $x_1 = 1$  qui correspondent à IPA pur et  $\text{CO}_2$  pur respectivement), ce qui signifie la précision de l'équation de Peng-Robinson pour les corps purs.

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que dans nos conditions expérimentales de pression et de température, le volume molaire du mélange  $\text{CO}_2/\text{IPA}$  est nettement plus faible que celui calculé avec la loi de mélange des solutions idéales. Ceci s'explique par l'existence d'un volume d'excès négatif dû à l'existence d'interactions attractives (de type liaisons hydrogène) entre le  $\text{CO}_2$  et l'IPA.

Les volumes d'excès du mélange représentés dans les figures 44 et 45 ont été calculés à partir de l'équation 44.

$$v^E = v - (x_1 v_1 - x_2 v_2) \quad (44)$$

où  $v_1$  et  $v_2$  sont les volumes molaires expérimentales des composés purs,  $v$  le volume molaire du mélange.

Nos résultats semblent proches des résultats déterminés à partir de l'équation de Peng-Robinson, avec des erreurs relatives variant entre 0.5 pour les hautes compositions et 10 % pour les basses compositions. Par contre, ils sont bien disposés par rapport aux résultats de la littérature.

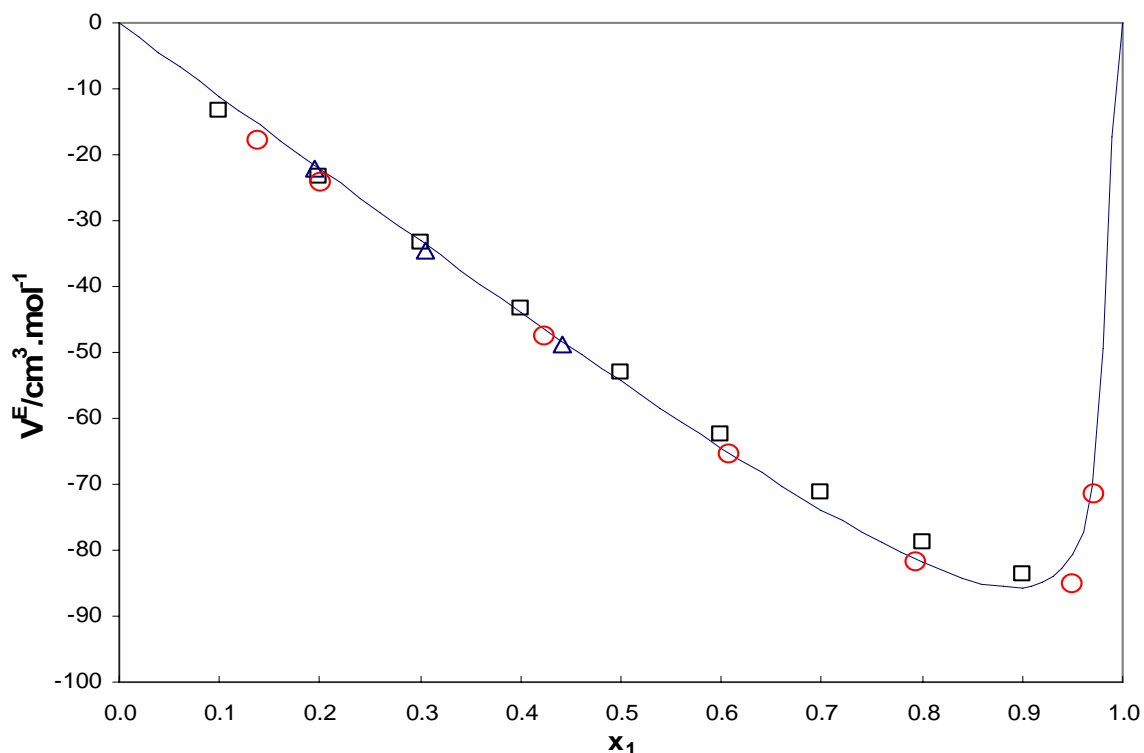
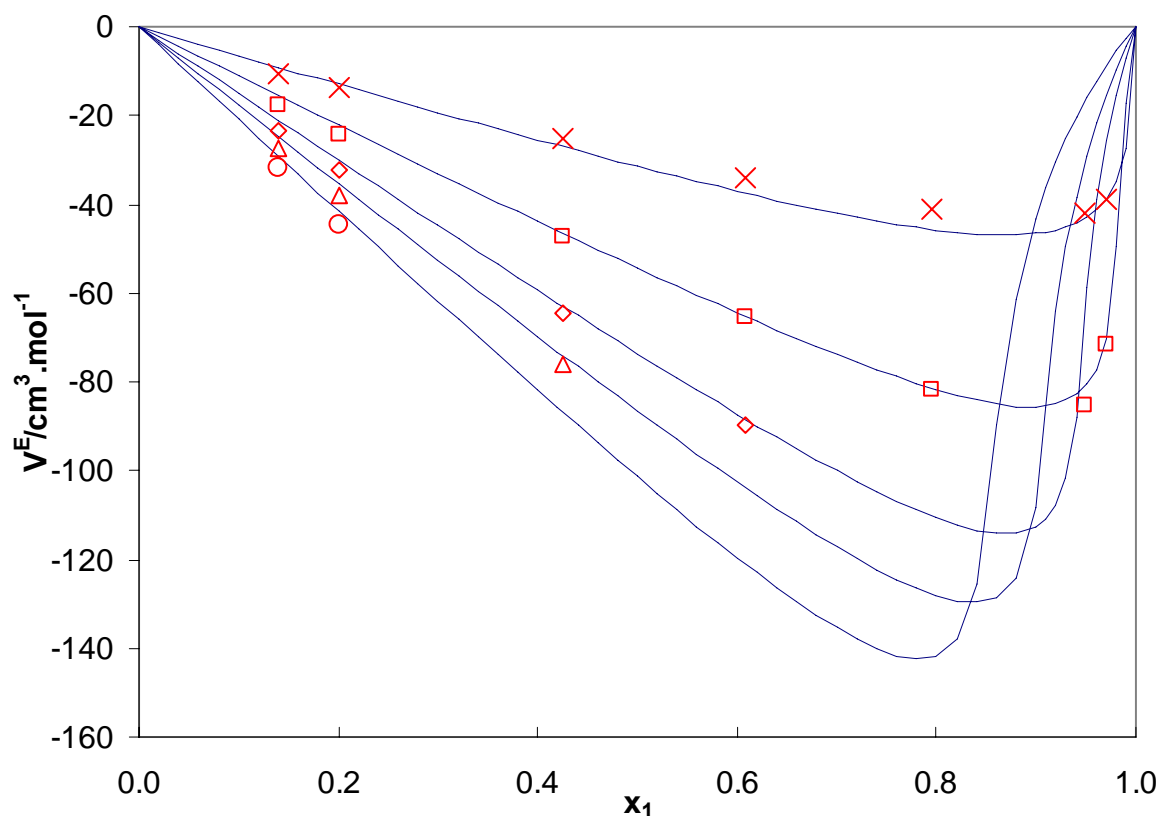


Figure 44. Volumes molaires d'excès expérimentaux du mélange  $\text{CO}_2$  (1) / IPA (2) à 8 MPa et 313.10 K (○) confrontés aux volumes d'excès calculés par l'équation d'état PR modifiée (—) et aux données de la littérature, Yaginuma et al [79] (Δ), Zuniga-Moreno et al. [82] (□).



**Figure 45. Volumes d'excès expérimentaux du mélange CO<sub>2</sub> (1) / IPA (2) A à 8 MPa et aux températures (308.10 (×), 313.10 (□), 323.07 (◇), 333.00 (Δ) et 348.00 K (○) confrontés aux volumes d'excès calculés par l'équation d'état PR modifiée (—) aux mêmes températures.**

Le modèle choisi, équation d'état de Peng-Robinson [12], fonction alpha de Melhem et al. [23] et les règles de mélange de Panagiotopoulos et Reid [93], donne des résultats proches des données expérimentales avec un écart relatif compris entre 0.5 et 5.0 % pour les volumes molaires et entre 0.5 et 10 % pour les volumes molaires d'excès. Cet écart élevé pour les volumes molaires d'excès correspond aux hautes compositions où le volume molaire d'excès varie rapidement.

Nos résultats représentent des valeurs minimales du volume d'excès vers les hautes compositions du dioxyde de carbone. Pour les compositions les plus hautes en CO<sub>2</sub>, le volume molaire (ainsi que le volume molaire d'excès) varie rapidement par rapport aux basses compositions. A cette valeur minimale, les interactions attractives deviennent très fortes et le volume molaire mesuré devient beaucoup plus petit que le volume molaire de la solution idéale à la même composition et température.

### III – 4.3.2. Modélisation des données VLE

La modélisation des données VLE expérimentales a été réalisée à l'aide du programme THERMOPACK développé au sein de notre laboratoire en coopération entre ARMINES et l'Ecole des Mines de Paris.

L'équation d'état utilisée est celle de Peng-Robinson (équation 39).

Nous avons utilisé la fonction alpha de Mathias et Copeman [22] qui est définie par les équations 45 et 46. Cette fonction permet d'avoir une représentation plus précise des tensions de vapeur que les autres fonctions d'alpha, mais elle est moins précise quand il s'agit de représentation des propriétés volumétriques dans des conditions supercritiques que d'autres fonctions alpha.

$$\alpha(T) = \left[ 1 + c_1 \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right) + c_2 \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right)^2 + c_3 \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right)^3 \right]^2 \quad (45)$$

Si  $T > T_c$ , on utilise :

$$\alpha(T) = \left[ 1 + c_1 \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right) \right]^2 \quad (46)$$

où  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  sont des paramètres ajustables.

Les paramètres décrivant les interactions attractives  $a$  et le covolume du mélange binaire  $b$  sont déterminés à partir de la règle de mélange de Huron et Vidal [24], ils sont exprimés respectivement à partir des équations 47 et 48.

$$a = b \sum_{i=1}^N x_i \left( \frac{a_{ii}}{b_{ii}} - \frac{g_\infty^E}{\ln 2} \right) \quad (47)$$

$$b = \sum_{i=1}^N b_{ii} x_i \quad (48)$$

Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) [95] a été utilisé pour calculer l'enthalpie libre d'excès afin de prendre en compte la non idéalité du mélange (équation 49). Ce modèle est basé sur l'expression de l'énergie interne du mélange en fonction des compositions locales.

$$\frac{g^E(T, P, x_i)}{RT} = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{\tau_{ki}}{RT}\right)} \tau_{ji} \quad (49)$$



$\alpha_{ji}, \tau_{ji}$  et  $\tau_{ij}$  sont des paramètres ajustables. Il est recommandé d'utiliser  $\alpha_{ji}=0.3$  pour le cas de notre système [96].

Tous les paramètres ajustables ont été ajustés sur nos données VLE expérimentales en utilisant la méthode modifiée de Simplex qui a la fonction objectif donnée par l'équation (50).

$$F = \frac{100}{N} \left[ \sum_1^N \left( \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 \right] \quad (50)$$

où  $N$  est le nombre de données,  $P_{exp}$  et  $P_{cal}$  sont les pressions mesurée et calculée, respectivement,  $y_{exp}, y_{cal}$  la fraction molaire mesurée et calculée, respectivement, de la phase vapeur.

L'ajustement des paramètres a été réalisé sur nos données pour chaque température étudiée, ce qui donne une déviation relative sur l'ensemble des données de l'ordre de 3.5 % (la déviation relative pour un ajustement sur la totalité des températures étudiées est de l'ordre de 5.4%).

Les Figure 46 et Figure 48 représente l'évolution de la pression mesurée et calculée en fonction de la fraction molaire du dioxyde de carbone dans la phase liquide et de la phase vapeur du mélange aux températures étudiées, confrontée à des résultats de la littérature.

A l'examen de ces figures, nous constatons que nos résultats, dans ces conditions de température, sont en bon accord avec les résultats calculés par l'équation de Peng-Robinson après un ajustement sur nos données expérimentales (Figure 48) et aussi avec les données de Bamberger et Maurer [88], Yagunima et al. [79] et Lazzaroni et al. [84] (Figure 46).

Dans la Figure 46, nous remarquons que nos résultats semblent proches des pressions calculées par l'équation de PR sauf pour deux compositions (0.2003 et 0.7943) (Tableau 18). L'écart peut être du à une erreur expérimentale.

Le Tableau 18 représente les pressions expérimentales ( $P_{exp}$ ) ainsi que les pressions calculées ( $P_{cal}$ ) et les écarts relatifs correspondants (Dev) pour toutes les compositions et les températures étudiées.

Le Tableau 19 représente les valeurs des paramètres binaires ( $a_{12}$  et  $a_{21}$ ) et les fonctions objectifs après l'ajustement sur nos données expérimentales. Ces valeurs sont représentées graphiquement sur la Figure 47.

Le modèle choisi : équation d'état de Peng-Robinson [12], fonction alpha de Mathias et Copeman [22], règle de mélange de Huron Vidal [24], équation NRTL (Non Random Two Liquids) [95], donne des résultats très proches des résultats mesurés.

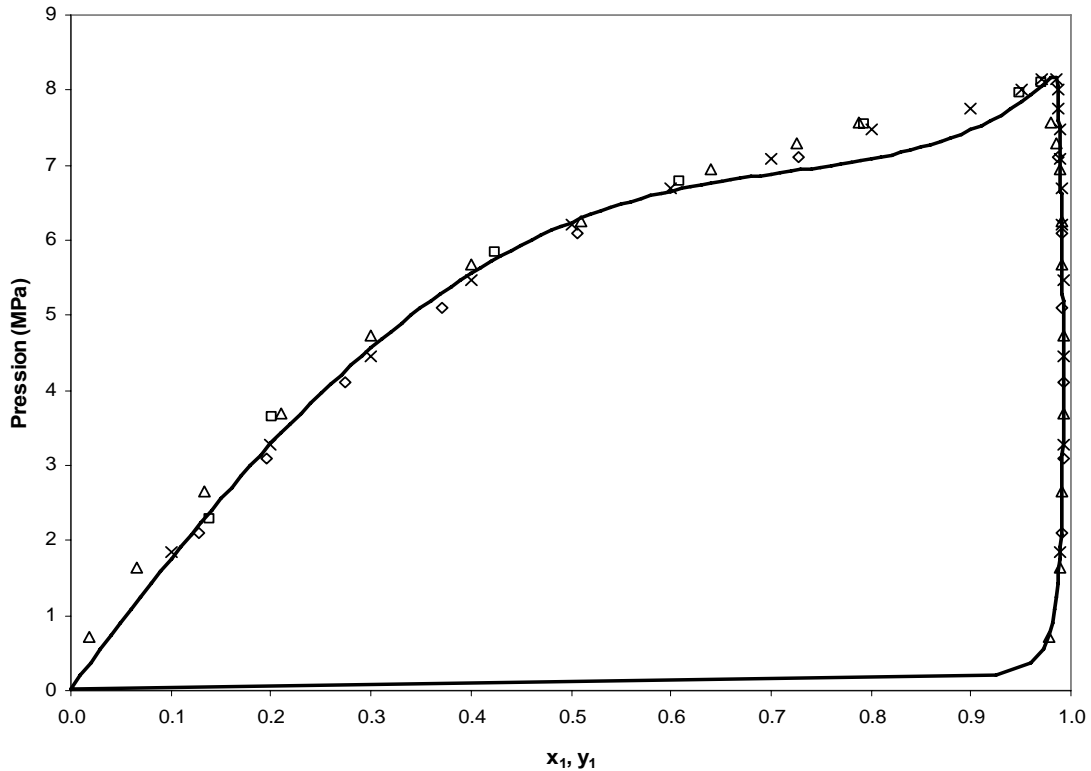


Figure 46. Les pressions expérimentales à 313.10 K ( $\square$ ) confrontés aux pressions calculées par l'équation d'état de PR (—), et aux données de la littérature (Bamberger et Maurer [88] ( $\diamond$ ), Yaginuma et al. [79] ( $\times$ ), Lazzaroni et al. [84] ( $\Delta$ ) à la même température.

T = 308.10 K				T = 313.10 K			
$x_1$	$P_{\text{exp}}$ (MPa)	$P_{\text{cal}}$ (MPa)	Dev %	$x_1$	$P_{\text{exp}}$ (MPa)	$P_{\text{cal}}$ (MPa)	Dev %
0.13896	1.76	1.92	8.20	0.13896	2.28	2.38	4.47
0.20034	2.75	2.67	2.97	0.20034	3.64	3.29	10.71
0.42481	4.78	4.84	1.27	0.42481	5.85	5.75	1.60
0.60861	5.95	5.83	2.03	0.60861	6.78	6.68	1.54
0.79431	6.82	6.39	6.70	0.79431	7.54	7.07	6.71
0.94920	7.27	7.17	1.39	0.94920	7.96	7.83	1.59
0.97146	7.45	7.41	0.66	0.97146	8.10	8.08	0.31
T = 323.07 K				T = 333.00 K			
$x_1$	$P_{\text{exp}}$ (MPa)	$P_{\text{cal}}$ (MPa)	Dev %	$x_1$	$P_{\text{exp}}$ (MPa)	$P_{\text{cal}}$ (MPa)	Dev %
0.13896	2.66	2.76	3.56	0.13896	2.82	2.93	3.57
0.20034	4.05	3.83	5.53	0.20034	4.21	4.03	4.47
0.42481	6.81	6.84	0.44	0.42481	7.23	7.09	1.95
0.60861	7.87	8.03	1.97	0.60861	8.23	8.54	3.70
0.79431	8.72	8.44	3.29	0.79431	9.72	9.50	2.38
T = 348.00 K							
$x_1$	$P_{\text{exp}}$ (MPa)	$P_{\text{cal}}$ (MPa)	Dev %				
0.13896	3.32	3.46	4.18				
0.20034	5.10	4.70	8.43				
0.42481	7.72	8.06	4.18				
0.60861	10.00	9.81	1.97				
0.79431	11.35	11.18	1.49				

Tableau 18. Représentation des pressions de saturation calculées et expérimentales avec les écarts relatifs correspondants pour les compositions et températures mesurées.

T (K)	$a_1$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$a_2$ (J.mol <sup>-1</sup> )	Fonction objectif
308.10	4258.90	-205.40	0.78
313.10	4462.80	232.87	0.28
323.07	4698.10	29.94	0.11
333.00	3528.30	545.15	0.11
348.00	2534.60	1263.40	0.21

Tableau 19. Représentation des paramètres binaires et des fonctions objectifs après l'ajustement des équations utilisées sur nos données expérimentales.

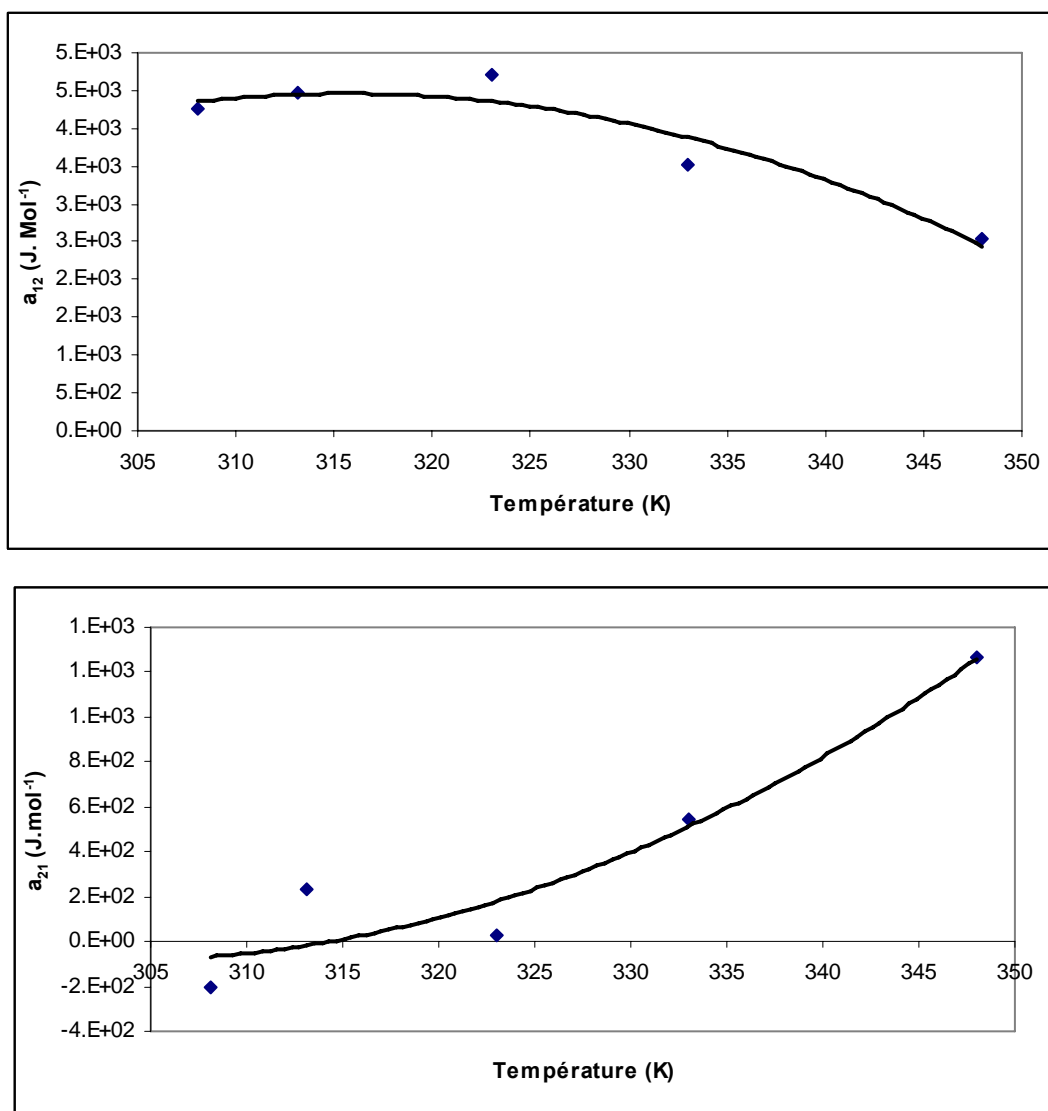
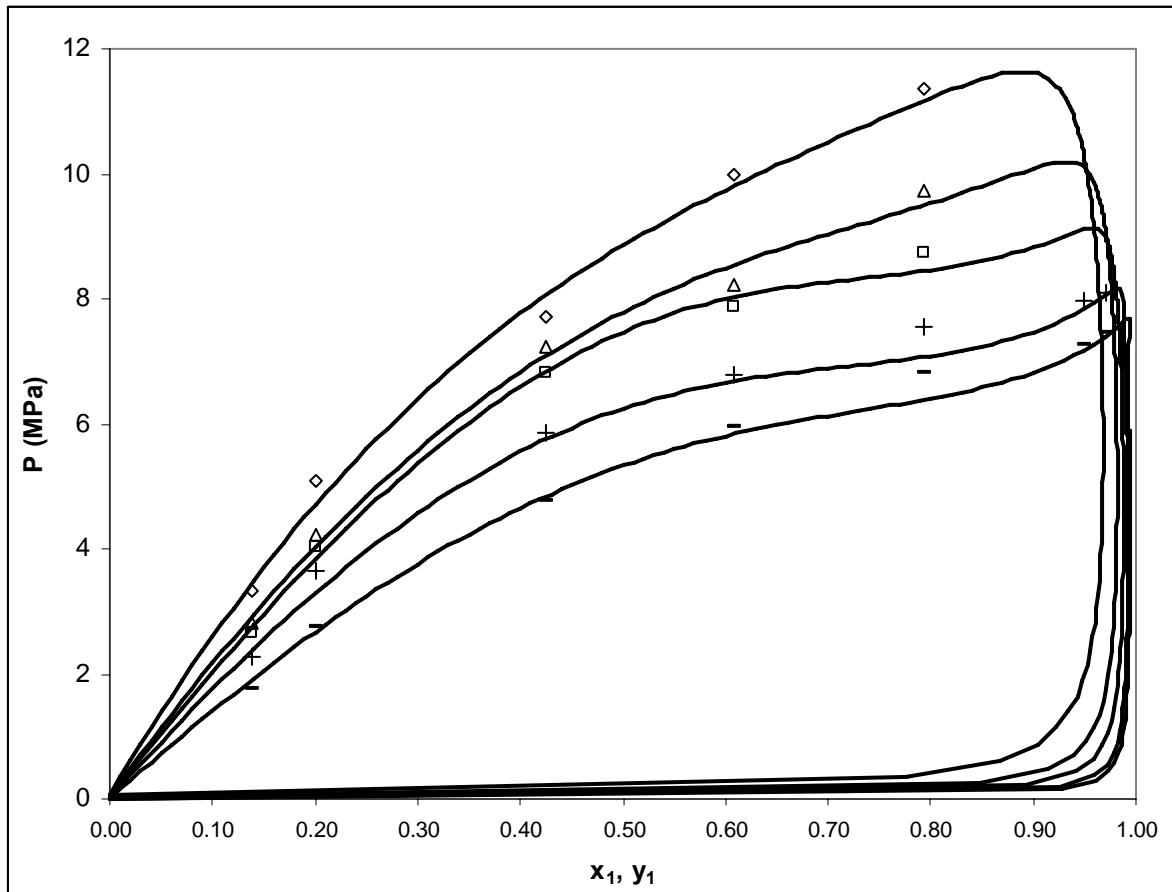


Figure 47. Paramètres binaires en fonctions de la température pour le modèle PR+Huron Vidal.



**Figure 48. Pressions calculées par l'équation d'état de Peng-Robinson après un ajustement sur nos données expérimentales (—) confrontées aux pressions expérimentales aux températures suivantes ; (308.10 K (-), 313.10 K (+) 323.07 K (□), 333.00 K (Δ) et 348.00 K (◇)).**

### *Condensation rétrograde*

Observons la Figure 49 (courbe de coexistence vapeur - liquide du mélange dioxyde de carbone + isopropanol à 333.00 K, le point critique estimé est C).

En augmentant la pression à partir du point A, où A est un point où le mélange a la température de 333.00 K et la composition 0.97 fraction molaire en  $\text{CO}_2$ , et en suivant la ligne discontinue (A-E), nous remarquons que le mélange coupe la courbe d'équilibre et il passe de la région monophasique (état gaz) dans la région diphasique au point B où des petites quantités du mélange se condensent. Le mélange coupe de nouveau la courbe d'équilibre au point D et il passe de la région diphasique à la région monophasique qui a l'état gazeux sans passer par l'état liquide.

Ce phénomène est appelé « condensation rétrograde » dans lequel un mélange passe de son état monophasique (état gaz) à l'état diphasique, puis il revient dans l'état monophasique sans passer par l'état liquide. Ce phénomène est observé souvent dans les mélanges  $\text{CO}_2$  + alcool.

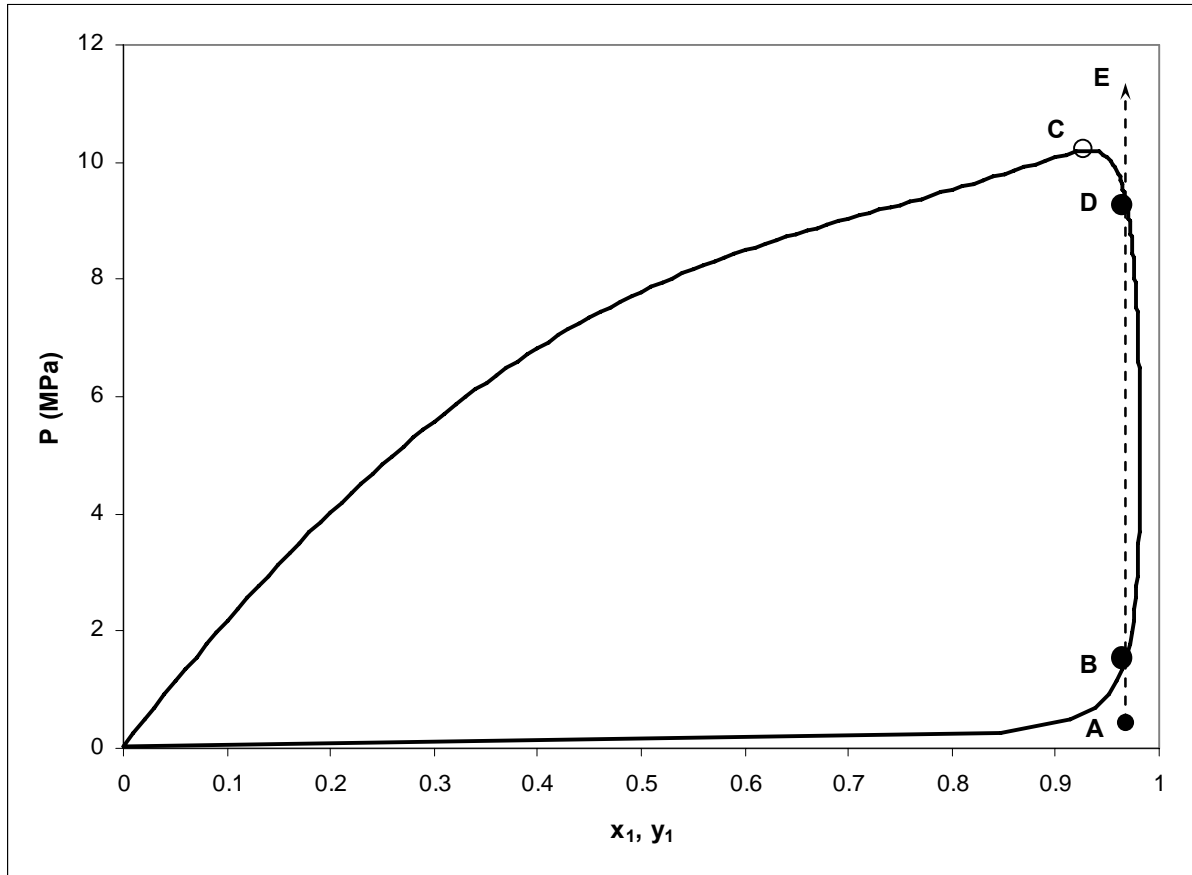


Figure 49. Equilibre vapeur - liquide du système de dioxyde de carbone + isopropanol à 333.00 K. (—) Pressions calculées par l'équation d'état de Peng-Robinson après un ajustement sur nos données expérimentales, (○) point critique estimé.

### III – 4.3.3. Calcul des points critiques

Le développement en série de Taylor de l'enthalpie libre de Gibbs autour d'un point d'équilibre pour un mélange donné (condition isotherme) :

$$G = \sum_i n_i^0 \mu_i^0 + \sum_i \mu_i^0 \Delta n_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left( \frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \Theta(\Delta n^5) \quad (51)$$

où

$$n_i = n_i^0 + \Delta n_i$$

$$V = V^0 + \Delta V$$

Et la condition de la stabilité impose d'après la définition de l'enthalpie libre de Gibbs :

$$G - \sum_i n_i^0 \mu_i^0 - \sum_i \mu_i^0 \Delta n_i \geq 0 \quad (52)$$

soit :

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left( \frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \Theta(\Delta n^5) \geq 0 \quad (53)$$

Au point critique, la relation précédente devient nulle. Ainsi, nous pouvons obtenir les expressions suivantes :

$$G_{2x} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} = 0 \quad (54)$$

$$G_{3x} = \left( \frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} = 0 \quad (55)$$

$$G_{4x} = \left( \frac{\partial^4 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k \partial n_l} \right)_T > 0 \quad (56)$$

où  $n$  désigne le nombre de mole.

Heidemann et Khalil [97] ont montré que la condition de stabilité (équation 52) peut être réécrite à partir de l'énergie libre d'Helmholtz en considérant que la variation de masse volumique est constante au point critique (tout comme la variation du nombre de moles, de la pression et du potentiel chimique). Ainsi  $\Delta V = 0$ .

D'où :

$$A - A^0 - \sum_i \mu_i^0 \Delta n_i \geq 0 \quad (57)$$

La connaissance des points critiques détermine la limite de la stabilité d'un système. Ceci nous aide à valider un résultat de calcul.

Dans ce travail, l'équation de PR (équation 39), la fonction alpha de Mathias et Copeman (équation 45, 46), les règles de mélange de Wong Sandler [94] (équation 58, 59, 60), le modèle NRTL (équation 49) et l'équation 57 ont été utilisés pour calculer les points critiques de notre mélange pour toute la gamme de composition en CO<sub>2</sub>.

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \left( \frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{g^E(T, P = \infty, x_i)}{CRT} \right)} \quad (58)$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (59)$$

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left( b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left( b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (60)$$

Les règles de mélange de Wong Sandler [94] ont été choisies dans le modèle car elles représentent bien la région autour du point critique.

Les paramètres binaires du modèle ont été ajustés sur les données de la littérature disponibles du mélange. Le Tableau 20 montre les résultats d'ajustement des paramètres binaires.

Auteur	T (K)	A <sub>12</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>21</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	K <sub>12</sub>
Secuianu et al. [83]	293.25	3302.6	702.02	0.50953
Secuianu et al. [83]	298.15	3980.5	318.02	0.50165
Secuianu et al. [83]	308.15	4357.5	268.36	0.48156
Yao et al. [87]	308.15	3754.3	-1191	0.44287
Bamberger et al. [88]	313.12	6915.3	-647.63	0.42406
Secuianu et al. [83]	316.65	4347.8	332.21	0.46828
Galicia-Luna et al. [80]	324.8	4292.2	1446.7	0.47356
Galicia-Luna et al. [80]	333.75	7088.6	263.01	0.40937
Bamberger et al. [88]	333.2	5095.9	-121.87	0.42746
Radosz et al. [85]	334.95	3659.9	-238	0.45874
Galicia-Luna et al. [80]	348.6	5995.5	732.27	0.41449
Radosz et al. [85]	354.45	3518.6	-354.44	0.4426
Radosz et al. [85]	394.55	3564.4	-801.76	0.43228

**Tableau 20. Paramètres binaires du modèle PR+WS+NRTL ajustés sur les données de la littérature.**

La Figure 50 représente les points critiques calculés à partir de l'équation de Heidemann et Khalil [97] confrontés aux isothermes effectuées dans ce travail.

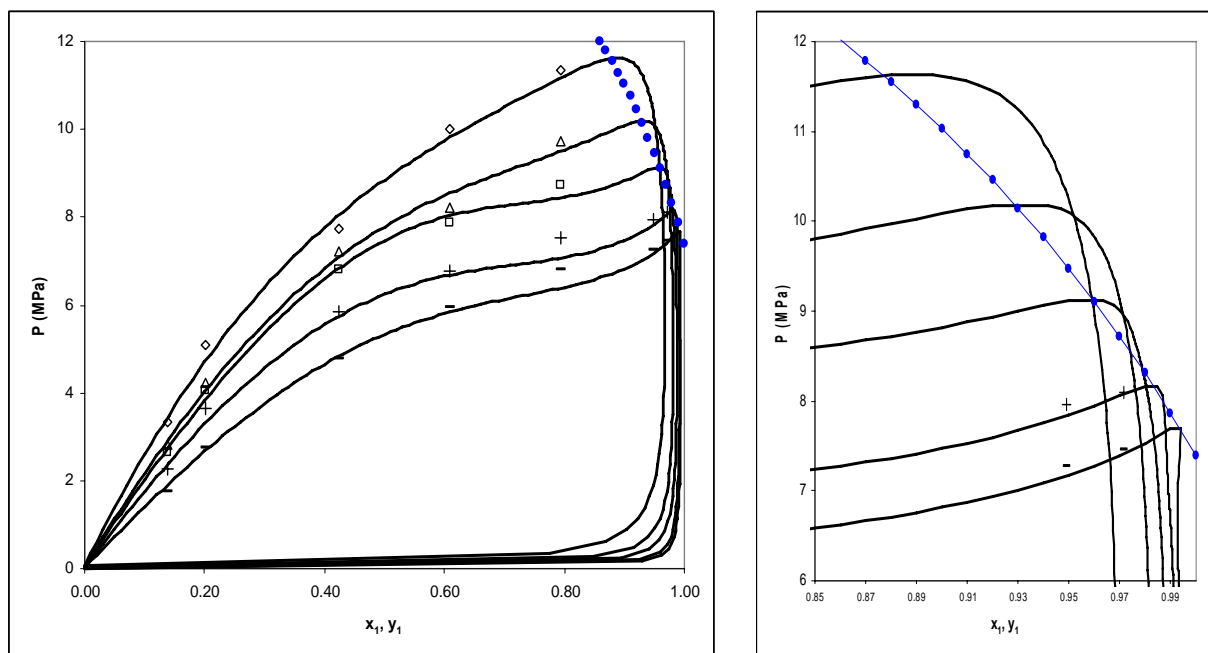


Figure 50. Les points critiques calculés à partir de l'équation de Heidemann et Khalil [97] ( $\diamond$ ) confrontés aux isothermes déterminées dans ce travail ( $\text{—}$ ).

Les résultats de l'équation de Heidemann et Khalil pour toute la gamme de la composition sont présentés sur les figures 51 et 52.

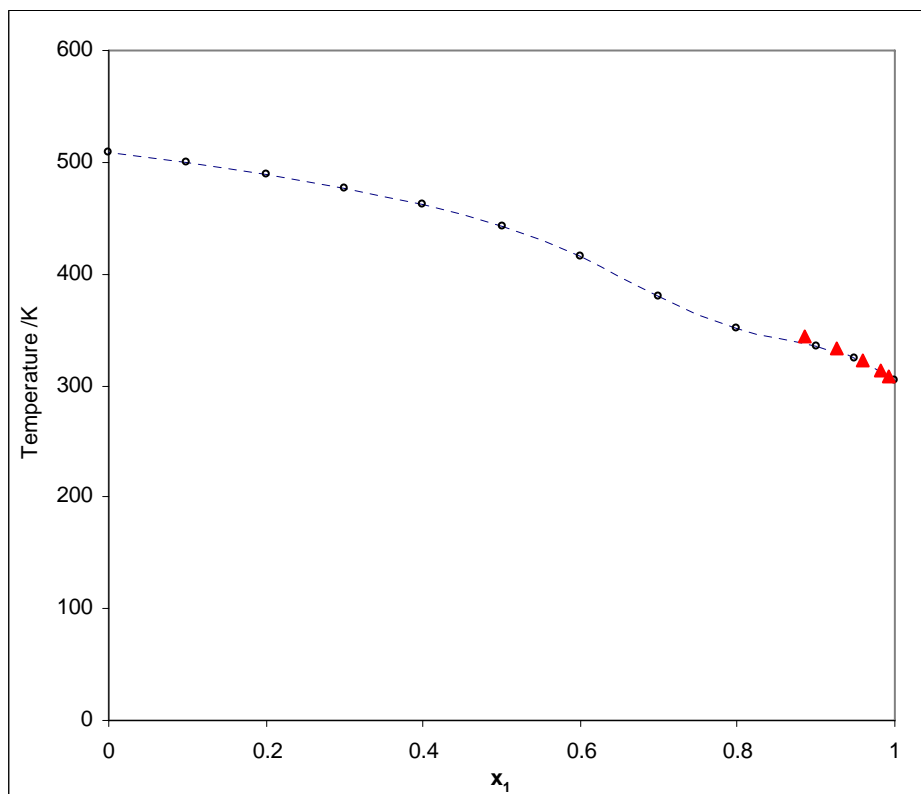


Figure 51. Evolution de la température critique du mélange  $\text{CO}_2$  (1) + isopropanol (2) en fonction de la composition, ( $\text{---}$ ) Heidemann et Khalil, ( $\blacktriangle$ ) notre domaine de travail.



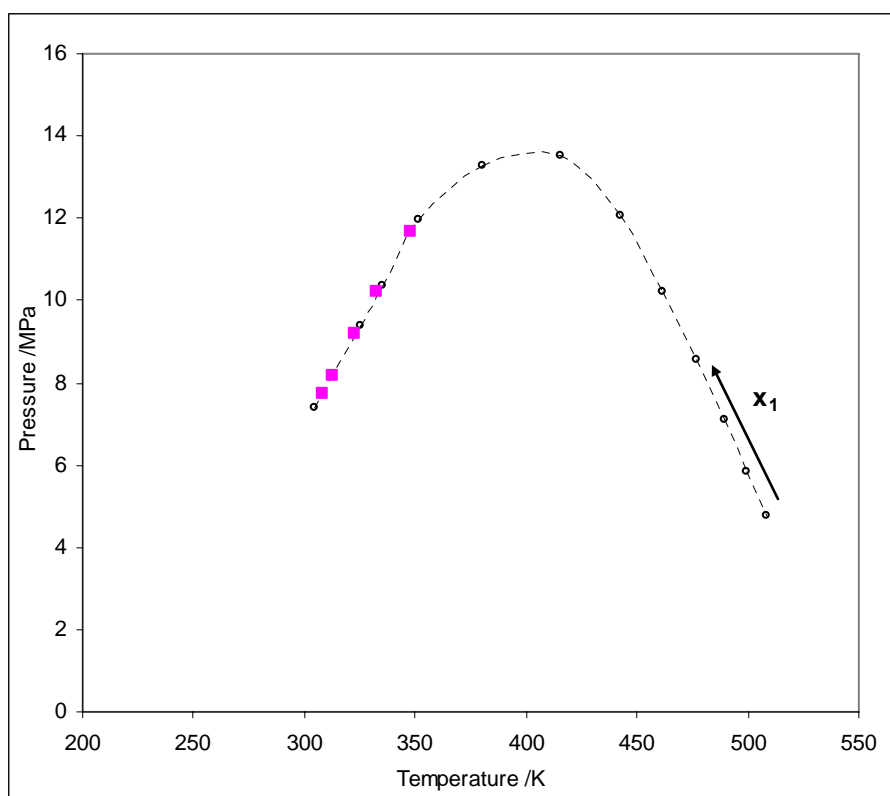


Figure 52. Evolution de la pression critique du mélange CO<sub>2</sub> (1) + isopropanol (2) en fonction de la température. Heidemann et Khalil : (---), notre domaine de travail : (■).

### III – 4.3.4. Modélisation avec les réseaux de neurones

Un réseau de neurones contient un grand nombre d'unités de calcul, appelées neurones, liés entre eux dans une structure massive et parallèle.

L'avantage des réseaux des neurones c'est qu'ils ne nécessitent pas de relations mathématiques ou physiques spécifiquement liées aux problèmes envisagés.

Les données des entrées sont propagées dans le réseau via des interconnexions. Des valeurs, appelées *poids*, sont associées à chaque connexion pour désigner l'influence de cette connexion dans le réseau. L'étape d'apprentissage consiste à déterminer les *poids* qui donnent la meilleure précision sur l'ensemble des sorties des données de l'apprentissage. Un modèle de représentation doit être validé par une autre étape, c'est l'étape de la validation. Les données de la validation doivent être différentes des données d'apprentissage. La précision sur les données validées montre la capacité du modèle de représenter les données traitées. La précision d'un modèle de représentation dépend directement de la topologie du réseau.

Dans ce présent travail, nous avons utilisé les réseaux des neurones pour calculer la masse volumique et des propriétés dérivées des phases liquide, vapeur et supercritique de dioxyde de carbone. Nous l'avons aussi utilisé pour calculer la masse volumique du mélange dioxyde de carbone + isopropanol.

Pour tous les modèles utilisés dans ce travail, nous avons choisi deux couches cachées. Cette structure donne une bonne précision sur le résultat obtenu. Le nombre de neurones de chaque couche cachée a été choisi en considérant la meilleure précision. Le nombre de neurones pour les couches des entrées et des sorties a été choisi selon les exigences des données présentées.

Le travail a été effectué à l'aide du logiciel NeuroBox développé par F. Rivollet [8]

### ***III – 4.3.4.1. Deux modèles de représentation***

La première étape d'utilisation des réseaux des neurones c'est de structurer le modèle de représentation permettant la meilleure précision avec le moins du temps passé lors de l'étape d'apprentissage.

Chaoui et al. [99] et Laugier et Richon [38] ont utilisé deux modèles de représentation, un pour la phase vapeur et un pour la phase liquide, depuis Fabien Rivollet [8] a montré dans sa thèse qu'un seul modèle pour les deux phases est suffisant pour avoir une bonne précision.

Dans ce travail, nous avons travaillé sur le choix des modèles pour représenter les propriétés volumétriques. Nous avons choisi le dioxyde de carbone comme fluide à utiliser en raison de son importance dans l'industrie d'extraction comme nous l'avons expliqué.

Les données d'apprentissage ont été calculées à l'aide du programme REFPROP6.0 basé sur l'équation de R. Span et W. Wagner [100] dédiée au dioxyde de carbone avec une incertitude sur la masse volumique varie entre 0.03% et 0.05% pour la phase vapeur et la phase liquide respectivement. 2000 points ont été générés sur 8 isothermes. L'algorithme d'ajustement du réseau de neurones est de type rétro propagation suivant la méthode numérique de Levenberg Marquardt modifiée par Wilamowski et al. [101]. 500 données sur 4 isothermes ont été utilisées pour valider la capacité du réseau en interpolation. 300 données sur 3 isothermes ont été utilisées pour vérifier la capacité du réseau en prédiction. La gamme des entrées du réseau (P, T) est représentée dans le Tableau 21

Nous avons choisi un réseau avec deux couches cachées dont le nombre de neurones et les poids sont indiqués dans l'annexe 12 La couche des entrées contient deux neurones représentant la température T (K) et la pression P (MPa). La couche des sorties contient un

seul neurone représentant la masse volumique  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). L'utilisation de deux couches cachées donne une meilleure précision (voir Tableau 22).

Dioxyde de carbone	T (K)	P (MPa)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (MPa)
Apprentissage	283.15-348.15	0-160	304.13	7.377
Validation	288.15-338.15	0-160	304.13	7.377
Prédiction	278.15-363.15	0-160	304.13	7.377

**Tableau 21. Domaines de température et pression considérés pour l'apprentissage, la validation et la prédiction du réseau..**

Nous avons étudié les différentes manières de représenter un fluide dans ses états : vapeur, liquide et supercritique.

Les erreurs ont été représentées en deux formules :

$$\text{- déviation moyenne: } \bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^N |\rho_i - \rho_i^{cal}|}{N} \quad (61)$$

$$\text{- déviation relative moyenne : } \bar{\delta}_* = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i - \rho_i^{cal}}{\rho_i} \right| \times 100}{N} \quad (62)$$

V			L			V-SC			L-SC		
N° C	N° P	N° N	N° C	N° P	N° N	N° C	N° P	N° N	N° C	N° P	N° N
2	43	9	2	43	9	2	31	7	2	31	7
$\bar{\delta} = 0.018$ $\bar{\delta}_* = 0.070$			$\bar{\delta} = 0.039$ $\bar{\delta}_* = 0.005$			$\bar{\delta} = 0.006$ $\bar{\delta}_* = 0.027$			$\bar{\delta} = 0.122$ $\bar{\delta}_* = 0.031$		
N° C	N° P	N° N	N° C	N° P	N° N	N° C	N° P	N° N	N° C	N° P	N° N
1	33	8	1	33	8	1	29	7	1	29	7
$\bar{\delta} = 0.080$ $\bar{\delta}_* = 0.220$			$\bar{\delta} = 0.079$ $\bar{\delta}_* = 0.011$			$\bar{\delta} = 0.023$ $\bar{\delta}_* = 0.143$			$\bar{\delta} = 2.320$ $\bar{\delta}_* = 0.600$		
N° C	N° P	N° N	N° C	N° P	N° N	N° C	N° P	N° N	N° C	N° P	N° N
1	39	9	1	39	9	1	33	8	1	33	8
$\bar{\delta} = 0.346$ $\bar{\delta}_* = 0.702$			$\bar{\delta} = 0.075$ $\bar{\delta}_* = 0.011$			$\bar{\delta} = 0.007$ $\bar{\delta}_* = 0.045$			$\bar{\delta} = 2.010$ $\bar{\delta}_* = 0.557$		

**Tableau 22. Comparaison des modèles à un et deux couches à partir des déviations absolues et relatives dans l'étape d'apprentissage. (Légende: V: Vapeur sous critique, L: Liquide sous critique, V-SC : Quasi vapeur supercritique<sup>7</sup>, L-SC : Quasi liquide supercritique, N°C : nombre de couches, N°P : nombre de paramètres, N°N : nombre de neurones dans le réseau).**

<sup>7</sup> Dans ce document, les termes « quasi vapeur supercritique » et « quasi liquide supercritique » signifient les régions en dessous et au dessus de pression critique, respectivement, tout en étant supercritique par rapport à la température.

Le Tableau 23 représente les déviations moyennes et les déviations relatives moyennes pour les différents états. Dans ce tableau, nous pouvons remarquer que l'utilisation de deux modèles pour représenter les données de la phase vapeur et la phase liquide (déviations relatives de 0.07% et 0.005% respectivement) est nettement meilleure que représenter les deux phases dans un seul modèle (déviations relatives de 6.85%). Ainsi que, représenter séparément l'état supercritique en deux modèles similaires donne une meilleure précision (déviations relatives de 0.026%).

	Vapeur sous critique	Liquide sous critique	Quasi vapeur supercritique	Quasi liquide supercritique	liquide sous et supercritique	Vapeur sous et supercritique	Fluide sous et supercritique
$\bar{\delta}$	0.018	0.039	0.006	0.122	1.021	0.056	6.993
$\bar{\delta}_*$	0.070	0.005	0.026	0.026	0.202	0.260	6.850

**Tableau 23. Les écarts moyens et relatifs lors de l'étape d'apprentissage.**

Les modèles obtenus dans l'étape de l'apprentissage ont été validés sur d'autres données différentes. Les données de la validation ont été choisies de même gamme de pressions et température des données d'apprentissage.

La capacité de la prédiction du réseau a été vérifiée à partir des données choisies d'hors la gamme de températures des données d'apprentissage.

Les écarts des étapes de validation et de prédiction sont présentés dans le Tableau 24. Ces résultats montrent la capacité du réseau de représenter les données avec des écarts acceptables surtout dans la phase vapeur et la phase liquide. Nous constatons un écart relatif de 0.083% et 0.005% pour l'étape de la validation et de 0.255% et 0.061% pour la prédiction pour les phases vapeur et liquide respectivement. Ces écarts sont relativement comparables aux écarts de l'équation dédiée de Span et Wagner (0.03% et 0.05% pour les phases vapeur et liquide respectivement).

Par contre, les écarts dans la phase supercritique sont relativement élevés par rapport à la précision de l'équation de Span et Wagner surtout dans l'étape de prédiction.

	Validation				Prédiction			
	Vapeur	Liquide	Supercritique	Totale	Vapeur	Liquide	Supercritique	Totale
$\bar{\delta}$	0.0361	0.040	1.250	0.348	0.086	0.583	4.547	2.102
$\bar{\delta}_* (\%)$	0.083	0.005	0.313	0.119	0.255	0.061	1.552	0.841

**Tableau 24. Les écarts moyens et relatifs lors des étapes de l'apprentissage et de la prédiction.**

La Figure 53 montre les résultats obtenus avec les réseaux des neurones utilisés pour les régions sous et supercritiques. Les masses volumiques calculées à l'aide du programme REFPROP6.0 sont comparées avec les masses volumiques obtenues à partir des réseaux de neurones. Les déviations relatives correspondantes sont représentées en fonction de la masse volumique. Dans la région critique, des déviations relatives plus importantes apparaissent dues à la courbure de l'isotherme. Dans cette région, une faible erreur sur la pression peut induire une variation de masse volumique importante.

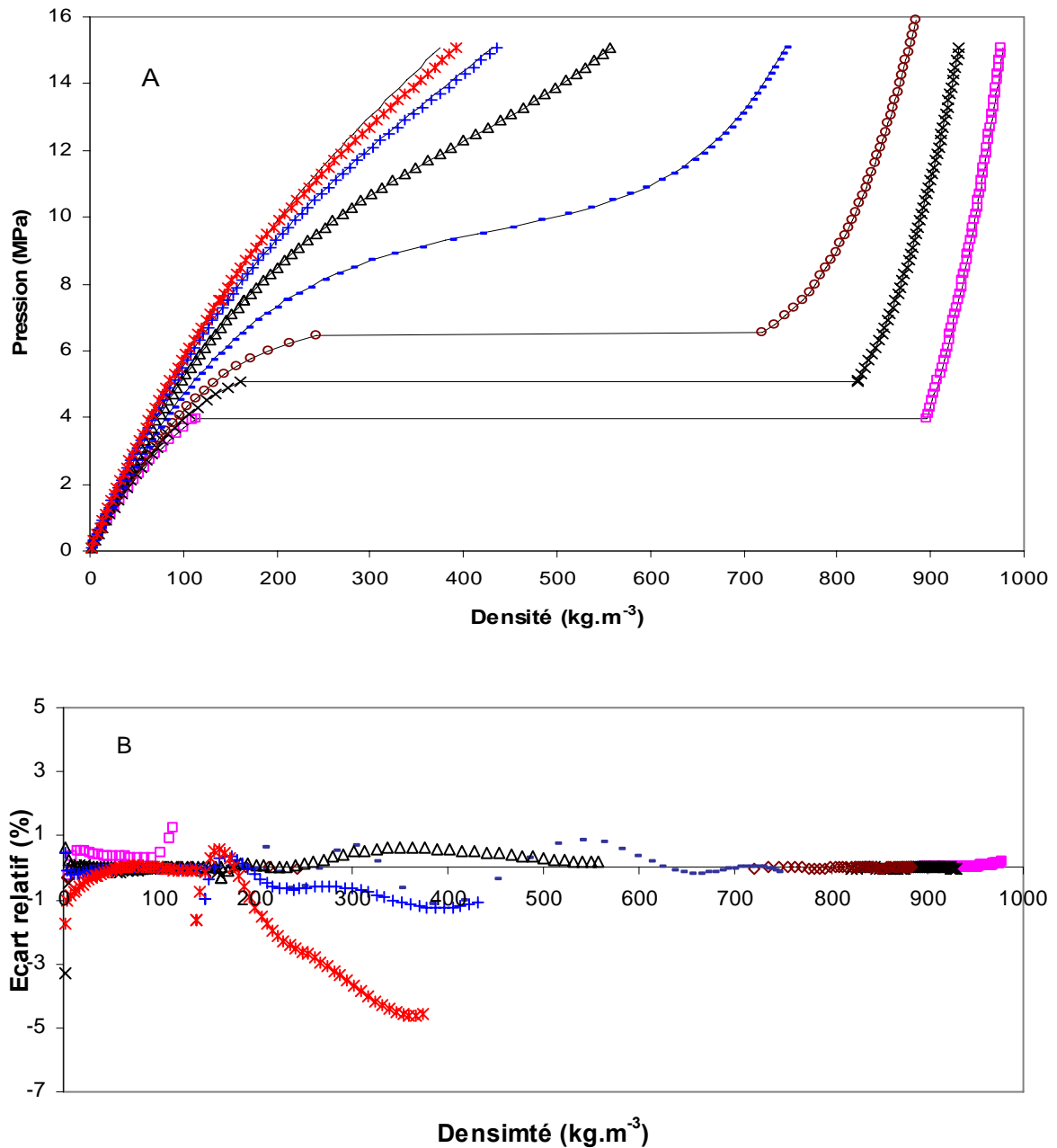


Figure 53. (A) Représentation des masses volumiques du dioxyde de carbone calculées par réseaux des neurones aux températures (Validation : × 288.15, ◇ 298.15, - 318.15, et △ 338.15, Prédiction : □ 278.15, + 353.15 et × 363.15) K confrontées aux masses volumiques calculées par l'équation dédiée de Span Wagner (—) [100]. (B) les déviations relatives des masses volumiques calculées par réseaux des neurones.

### III – 4.3.4.2. Calcul des propriétés dérivées du dioxyde de carbone

La connaissance des propriétés volumétriques permet d'estimer les propriétés énergétiques dérivées telles que l'enthalpie, l'entropie et la capacité calorifique.

L'enthalpie et l'entropie sont des propriétés calculées numériquement à partir de la masse volumique et en fonction de la température et la pression par les expressions suivantes pour la phase vapeur:

$$H = \int_{T_0}^T C_p^\# dT - RT^2 \int_0^P \left( \frac{\partial \rho^{vap}}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (63)$$

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_p^\#}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0} + R \int_0^P \left( 1 - \rho - T \left( \frac{\partial \rho^{vap}}{\partial T} \right)_P \right) \frac{dP}{P} \quad (64)$$

Et pour la phase liquide :

$$H = \int_{T_0}^T C_p^\# dT + RT^2 \left( \int_0^{P^s} \left( \frac{\partial \rho^{vap}}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} + \int_{P^s}^P \left( \frac{\partial \rho^{Liq}}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \right) - \Delta H^S \quad (65)$$

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_p^\#}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0} + R \left( \int_0^{P^s} \left( 1 - \rho - T \left( \frac{\partial \rho^{vap}}{\partial T} \right)_P \right) \frac{dP}{P} + \int_{P^s}^P \left( 1 - \rho - T \left( \frac{\partial \rho^{Liq}}{\partial T} \right)_P \right) \frac{dP}{P} \right) - \frac{\Delta H^S}{T} \quad (66)$$

où  $C_p^\#$  représente la capacité calorifique à pression constante du gaz parfait et qui est donnée par l'expression :

$$C_p^\# = A + B \left( \frac{C}{T} \sinh \frac{C}{T} \right)^2 + D \left( \frac{E}{T} \cosh \frac{C}{T} \right)^2 \quad (67)$$

A, B, C, D et E sont des coefficients propres aux molécules et sont donnés dans la base des données DIPPR [102].

$\Delta H^S$  est l'enthalpie de vaporisation et elle représente les égalités de la température, pression et le potentiel chimique dans la phase vapeur et la phase liquide et elle est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta H^S = T \Delta V^S \frac{dP^s}{dT} \quad (68)$$

La capacité calorifique, en tant que dérivée seconde, peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (69)$$

Ces trois propriétés dérivées ont été calculées à l'aide des réseaux des neurones représentant les phases vapeur, liquide et supercritique et comparées avec les résultats obtenus par les équations précédentes à l'aide du programme REFPROP6.0 afin de valider la qualité des représentation des tels réseaux.

Le Tableau 25 représente les déviations correspondant aux propriétés calculées dans les différentes phases. Ce tableau montre que les réseaux de neurones utilisés représentent les données des propriétés dérivées avec des déviations acceptables.

Phase	Déviation moyenne					
	Absolue				Relative (%)	
	H (j.g <sup>-1</sup> )		S (j.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		C <sub>p</sub>	
	$\bar{\delta}$	$\bar{\delta}^{\max}$	$\bar{\delta}$	$\bar{\delta}^{\max}$	$\bar{\delta}_*$	$\bar{\delta}_*^{\max}$
Vapeur	0.040	0.210	0.0002	0.0014	0.758	2.325
Liquide	0.043	0.133	0.0001	0.0002	0.067	0.254
Supercritique	0.155	0.858	0.0005	0.0024	1.716	5.790
Total	0.101	0.858	0.0003	0.0024	1.042	5.790

**Tableau 25. Les déviations moyennes correspondantes aux propriétés calculées.**

Les Figure 54, Figure 55 et Figure 56 montrent une comparaison entre les propriétés dérivées prédites par les réseaux des neurones et celles calculées à l'aide du REFPRO6.0 et aussi les déviations obtenues.

Les résultats montrent une très bonne capacité du réseau de neurones à estimer les propriétés dérivées à partir des données PVT.

Un réseau de neurones n'est pas capable de représenter des données hors la gamme des données d'apprentissage car ça risque de donner des résultats fort erronés car il est une méthode de calculs mathématiques qui ne contient aucun sens physique.

La représentation de l'état supercritique par deux réseaux des neurones représentant les régions de pressions sous critique et pressions supercritiques respectivement, donne des résultats meilleurs que la représentation par un seul réseau de neurones surtout dans la région proche du point critique.

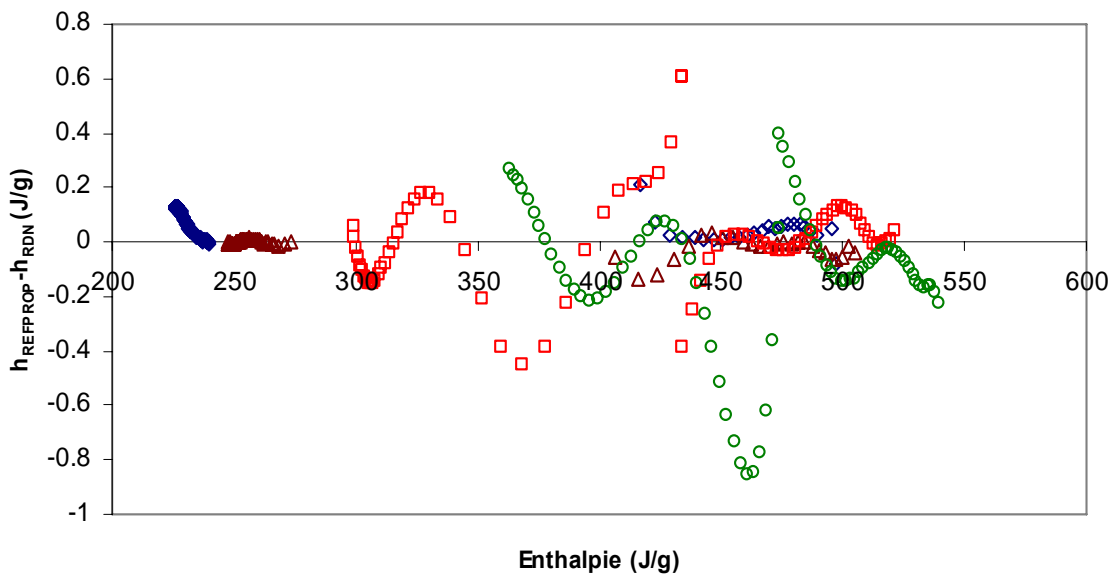
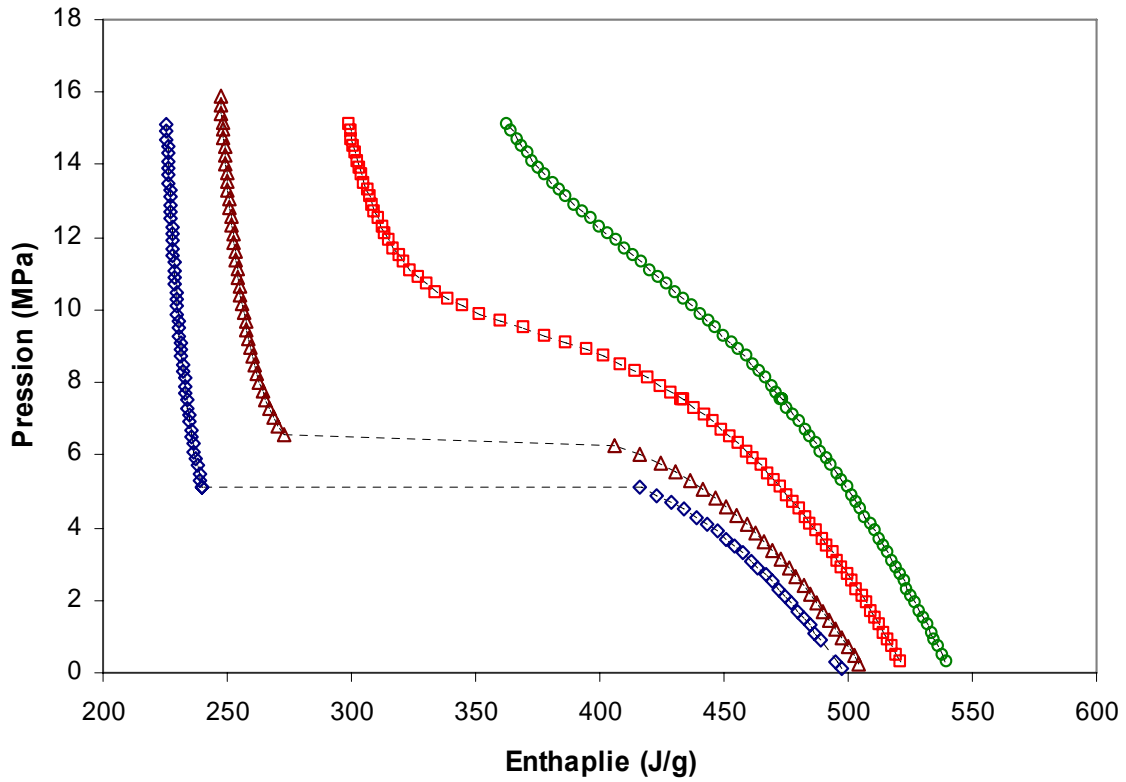


Figure 54. Représentation de l'enthalpie du dioxyde de carbone et les déviations par rapport aux données calculées par REFPROP6.0, ( $\diamond$  288.15 K,  $\triangle$  298.15 K,  $\square$  318.15 K  $\circ$  338.15 K) ce travail.



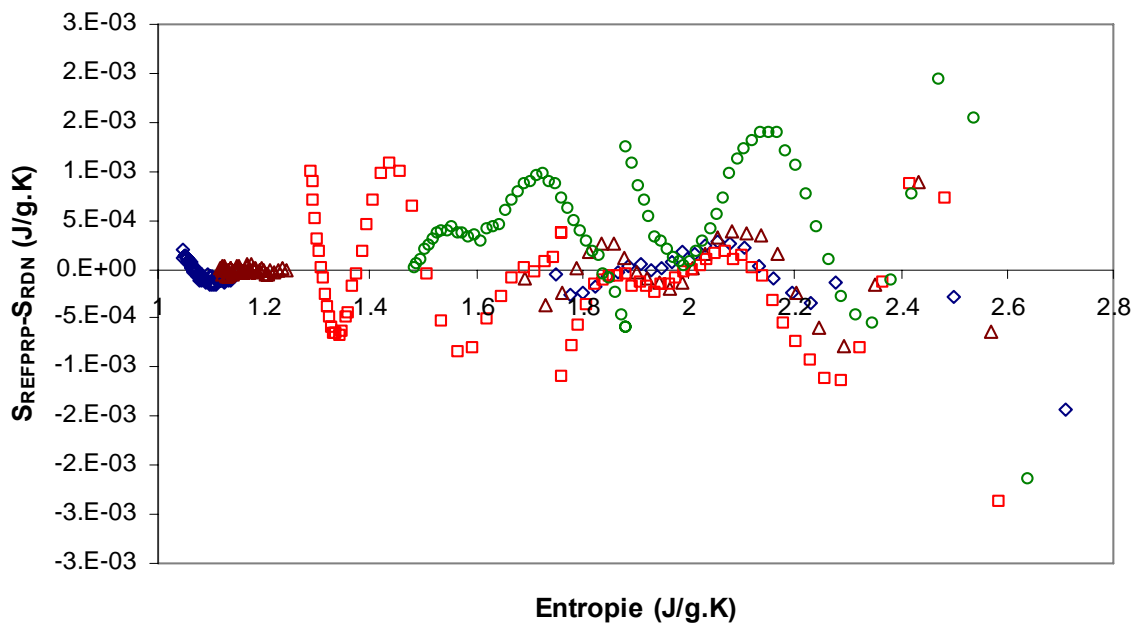
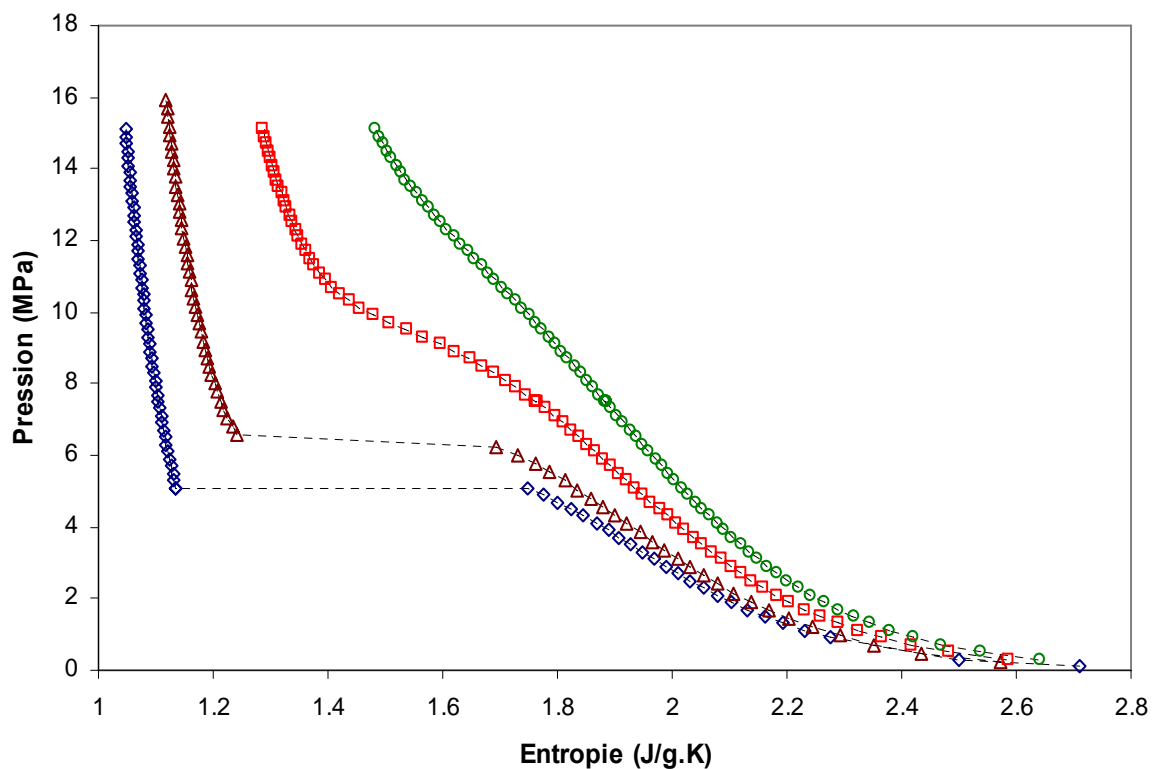


Figure 55. Représentation de l'entropie du dioxyde de carbone et les déviations par rapport aux données calculées par REFPROP6.0 ( $\diamond$  288.15 K,  $\triangle$  298.15 K,  $\square$  318.15 K  $\circ$  338.15 K) ce travail.

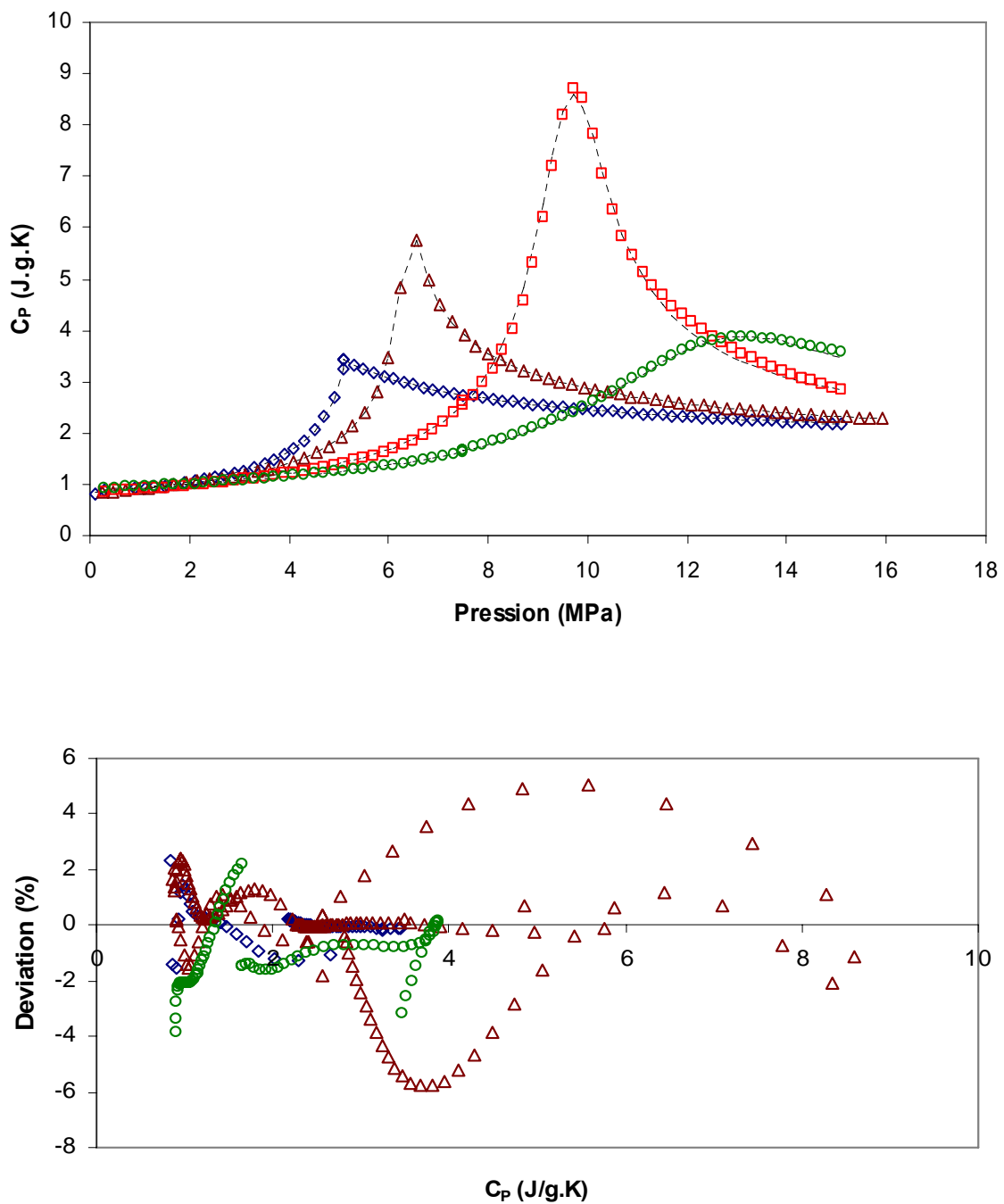


Figure 56. Représentation de la capacité calorifique du dioxyde de carbone et les déviations par rapport aux données calculées par REFPROP6.0, ( $\diamond$  288.15 K,  $\triangle$  298.15 K,  $\square$  318.15 K  $\circ$  338.15 K) ce travail.

### III – 4.3.4.3. Application des réseaux de neurones sur le mélange dioxyde de carbone + isopropanol

Nous avons voulu dans ce travail de montrer la capacité des réseaux des neurones à représenter les propriétés volumétriques des mélanges.

Pour cela, nous avons représenté la masse volumique de la phase liquide du mélange CO<sub>2</sub> + isopropanol.

La structure du modèle du réseau utilisé contient deux couches cachées, dont le nombre de neurones et les poids sont indiqués dans l'annexe 12, la première contient cinq neurones et la deuxième contient quatre neurones. La couche des entrées contient trois neurones qui correspondent à la température, la pression et la fraction molaire en CO<sub>2</sub>. La couche des sorties contient un seul neurone correspondant à la masse volumique. Cette structure a été validée car elle donne la meilleure précision sur les données de validation que les autres structures proposées.

Les données d'apprentissage et de validation du modèle ont été calculées par la méthode FPMC [7].

Les données d'apprentissage ont été présentées précédemment dans ce travail. Les données de validation ont été mesurées quelques mois plus tard, elles ne sont pas présentées dans ce travail, mais elles seront publiées avec les données d'apprentissage dans un article.

Des données de la littérature ont été utilisées également pour une étape de prédiction. Une partie de ces données ont été choisies de dehors la gamme des données d'apprentissage pour voir la capacité du réseau en prédiction.

Le Tableau 26 représente les déviations obtenues lors des différentes étapes. Dans ce tableau, nous remarquons que la déviation obtenue par les réseaux des neurones utilisés dans ce travail sur les données de validation (0.65 kg.m<sup>-3</sup>, 0.09%) est proche à la déviation obtenue par la méthode FPMC (0.15 kg.m<sup>-3</sup>, 0.01%). Donc nous pouvons considérer que les résultats de ce modèle de réseau des neurones est acceptable.

Dans l'étape de prédiction, la déviation devient plus importante. Nous remarquons que la déviation de l'ensemble des données de Yagunima et al. est beaucoup plus élevée de la déviation de l'ensemble des données de Galicia-Luna et al.. Ca peut être du à une précision moins importante des grandeurs mesurées.

Etape	N° de données	Gamme			Déviations moyennes		
		x <sub>1</sub>	T (K)	P (MPa)	Absolu (kg.m <sup>-3</sup> )	Relatif (%)	
Apprentissage	1808	0.13-0.97	308.10-348.00	4-12	0.44	0.06	
Validation	1094	0.19-0.95	308.10-348.00	4-12	0.65	0.09	
Prédiction	Galicia-Luna et al. [80]	317	0.19-0.44	313.13-362.80	7-25	15.5	2.0
	Yagunima et al. [79]	40	0.40-0.99	313.15	6-10	56.0	8.3

**Tableau 26. Les déviations moyennes absolues et relatives des différentes étapes.**

### ***III – 4.3.4.3. Conclusion***

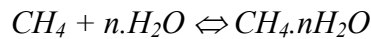
Les réseaux des neurones constituent un outil capable de bien représenter les propriétés volumétriques, des corps purs et des mélanges, et ses dérivées avec une précision acceptable. Son avantage réside dans la non nécessité des relations mathématiques ou physiques liées aux problèmes envisagés.

Le désavantage des réseaux des neurones c'est que l'extrapolation, hors la gamme de l'apprentissage, risque de donner des résultats forts erronés car ces réseaux ne contiennent aucun sens physique.

### **III – 5. Détection d’hydrates par densimètre à tube vibrant**

#### **III – 5.1. objectif**

Le but de cette étude est de réaliser un test de détection de formation d’hydrates à l’aide d’un tube vibrant. La formation d’hydrates peut se faire selon l’équation suivante :



Comme la formation d’hydrates ne dépend que très peu de la pression, ce test a été effectué en procédant à des variations de température.

Le mélange étudié correspond à celui du système Méthane-Eau pour lequel des mesures ont déjà été publiées par le laboratoire (Chapoy et al, 2003) [98].

#### **III – 5.2. Protocole opératoire**

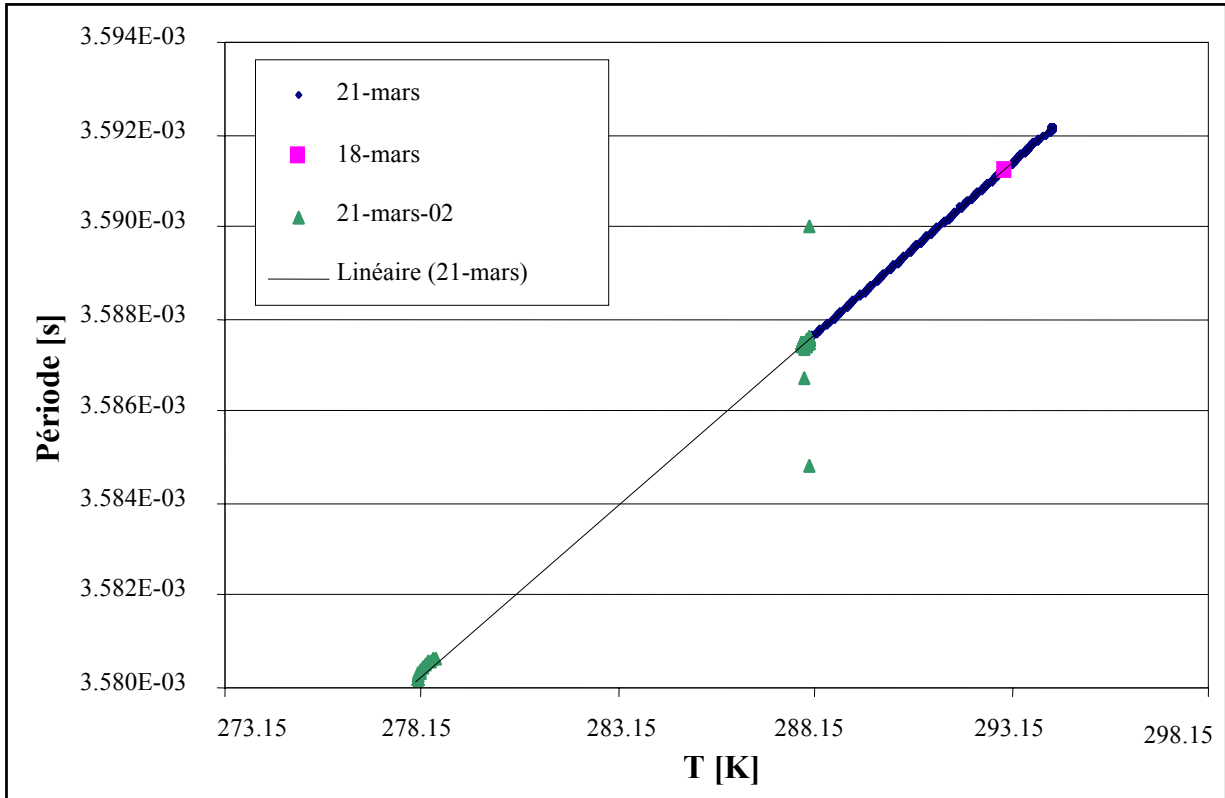
La cellule de chargement a été remplie avec du méthane à 10 MPa après y avoir introduit 2  $\mu$ L d’eau. La cellule ayant un volume estimé (par pesée avec de l’eau) à 104.7 cm<sup>3</sup>, la composition initiale du mélange à 293.15 K est de 220 ppm. Des morceaux de téflon ont été introduits dans la cellule afin de favoriser l’homogénéisation par agitation.

La cellule est connectée au densimètre initialement sous vide. Seule la température du tube vibrant sera contrôlée. Le reste du circuit étant à température ambiante, la formation d’hydrates doit avoir lieu préférentiellement dans le tube vibrant.

Différents tests ont été réalisés en imposant une pression initiale variable (5 ou 6 MPa), en imposant le volume par fermeture des vannes d’entrées et de sorties et en diminuant la température de 288.15 ou 293.15 K à 278.15 K.

#### **III – 5.3. Résultats et discussion**

La Figure 57 montre qu’il n’y a pas de variations significatives de la période sous vide entre les différents tests à part quelques perturbations passagères.



**Figure 57. Evolution de la période sous vide.**

En diminuant la température, les fluides deviennent plus denses donc la période de vibration du tube + fluide est plus importante. Cependant, d'après la Figure 57, on observe un phénomène contraire. Ceci est dû au fait que l'influence de la température sur les caractéristiques du tube vibrant est non négligeable et inverse de ce qui est attendu avec les fluides.

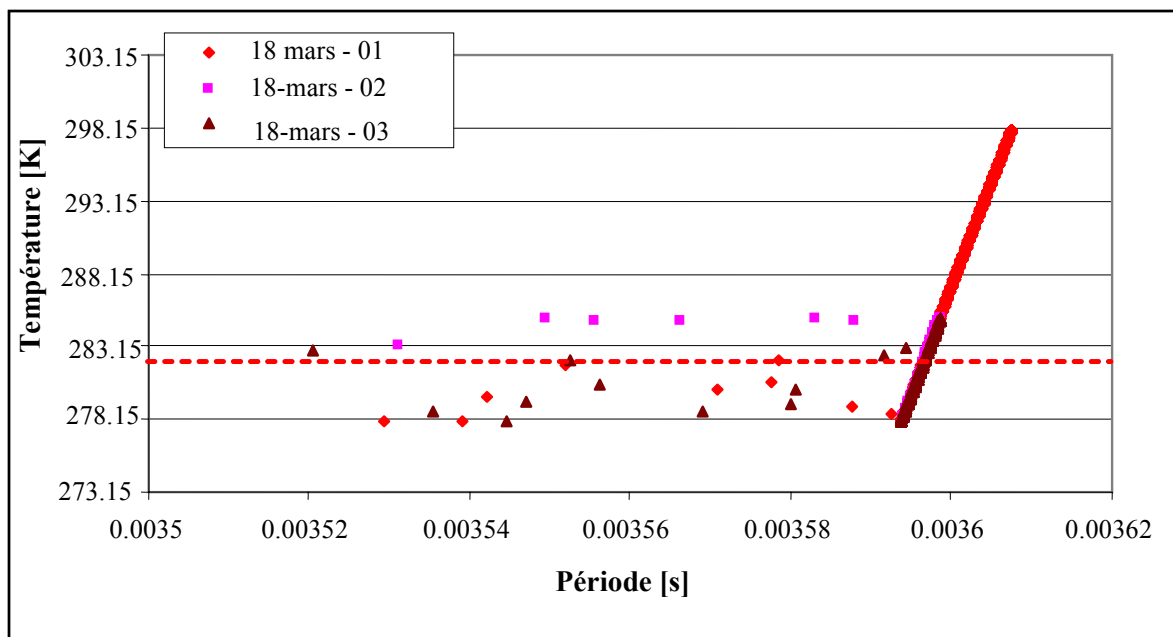


Figure 58. Tests de Détection d'hydrates à 6 MPa.

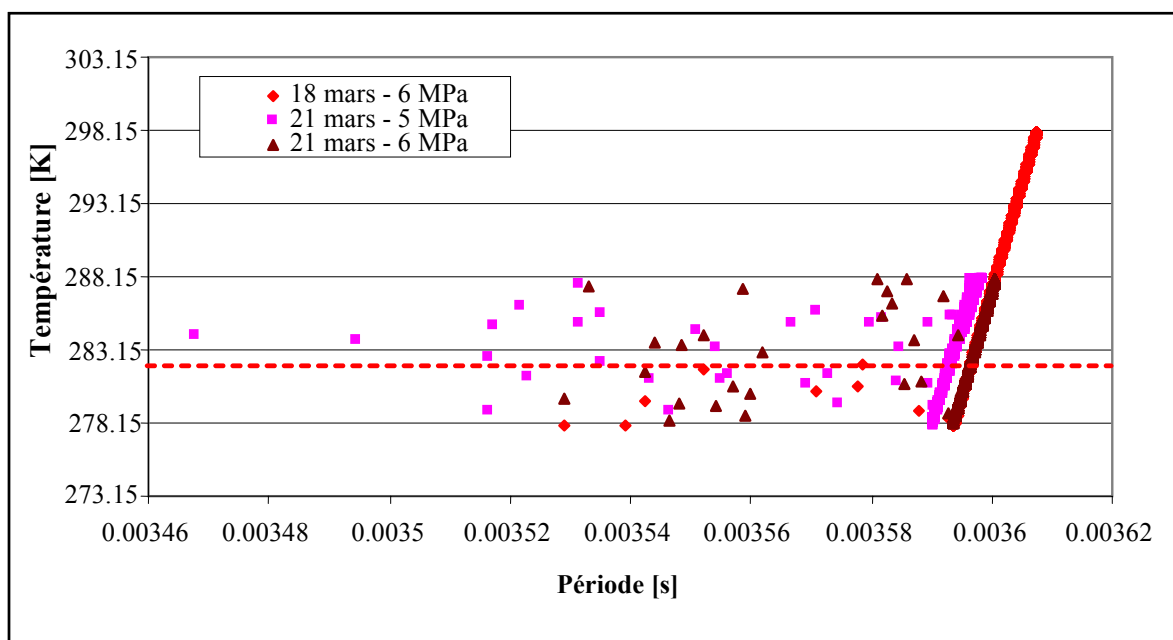


Figure 59. Tests de Détection d'hydrates à 5 et 6 MPa.

La Figure 58 montre pour une même isobare, une baisse de température (1) puis une montée (2) et enfin de nouveau une baisse de température (3). La ligne pointillée correspond à la toute première apparition de perturbation dans le tube. D'après les données publiées sur ce système,

la température obtenue de 281.65 K pourrait correspondre à la ligne de formation d'hydrates calculée à partir de l'approche de Van Der Waals – Platteeuw.

Les graphiques (Figure 58 et Figure 59) semblent montrer une non reproductibilité des perturbations alors que les mesures d'évolution de la période sous vide en fonction de la température sont répétables et reproductibles.

On peut aussi constater que la période de vibration du tube, lorsque les perturbations se produisent, est beaucoup plus petite que la période de vibration du tube dans lequel on a fait le vide. Ceci est un phénomène relativement inexplicable et peut constituer un sujet de recherche très intéressant. Une interprétation peut cependant être avancée : les particules d'hydrates seraient assimilées à des billes élastiques qui se déplaceraient suivant un mode de résonance du tube d'où une accélération de sa fréquence de vibration.

### **III – 5.4. conclusion**

L'accélération de la fréquence de vibration du tube vibrant a été expliquée par le fait que les cristaux d'hydrate frappent les parois du tube vibrant lors de leur création, et ce, suivant un processus de résonance.

L'étude a été reprise pour voir la reproductibilité des résultats. Il n'a pour l'instant pas été possible de les reproduire..., donc le densimètre ne peut être à l'heure actuelle considéré comme un moyen sur et efficace de détection de formation d'hydrates.

Cette étude pourrait être reprise avec un système dans lequel on est sûr d'avoir du solide dans le tube vibrant, dans le but d'essayer de détecter la présence de solide dans un milieu gazeux.





## Conclusion

La partie essentielle de ce travail a consisté à automatiser un appareillage de densimétrie par tube vibrant, appareillage servant aux mesures simultanées d'équilibres entre phases et des propriétés volumétriques. Ce densimètre travaille dans un très large domaine de pressions (du vide à 70 MPa) et à des températures entre 253.15 et 423.15 K. Plusieurs problèmes ont été observés lors des mesures préliminaires avec cet appareillage, ce qui atténue ses qualités. Un des problèmes concerne le contrôle de la vitesse de chargement du fluide dans le tube vibrant qui peut, aux forts débits, conduire à des effets thermiques perturbateurs et en conséquence à des mesures de masse volumiques erronées. Nous avons observé aussi des chutes brusques de pression lors des détente. Ces chutes intempestives conduisent à des lacunes de données, fort regrettables surtout quand elles se produisent au voisinage de la détection du point de bulle. L'installation des deux vannes automatiques travaillant en alternance et responsable du chargement du fluide dans le tube vibrant et d'un surpresseur connecté à un motoréducteur a résolu ces problèmes. La vitesse de la compression et de la détente est contrôlable à partir de l'intervalle des délais d'alimentation entre les deux vannes de chargement et du réglage de la vitesse de rotation du motoréducteur. Les variations de pression sont désormais ajustables à des valeurs inférieures à 0.001 MPa/s. Le fait de compresser et de détendre le fluide par le surpresseur sans perte de matière élimine les chutes de pression. L'utilisation du surpresseur élimine aussi le besoin d'un compresseur extérieur pour atteindre les hautes pressions. Des vannes automatiques ont été également installées pour protéger les capteurs de pression et réduire l'intervention humaine pendant les mesures. Un programme a été écrit pour piloter l'ensemble de l'installation et acquérir et traiter les valeurs des grandeurs mesurées.

L'appareillage a été utilisé avec succès pour des mesures sur le système : dioxyde de carbone + isopropanol. Une étude complète des propriétés volumétriques du mélange  $\text{CO}_2$  + isopropanol a été réalisée. Le mélange a été étudié dans une plage de températures de 308 à 348 K et à des pressions allant jusqu'à 15 MPa. Une modélisation des résultats expérimentaux est présentée et comparée avec des données de la littérature. Nos résultats sont en bon accord avec le modèle choisi et avec la littérature. Des calculs de points critiques et de volumes molaires sont présentés dans le manuscrit.

Les réseaux de neurones ont été utilisés pour représenter les propriétés volumétriques du mélange, ainsi que les propriétés dérivées du dioxyde de carbone (enthalpie, entropie et la capacité calorifique). Les résultats montrent une très bonne capacité du réseau de neurones à estimer ses propriétés volumétriques et les propriétés dérivées via une phase d'entraînement et une phase de validation.

Parallèlement, une étude sur la détection de la formation d'hydrate a été effectuée dans le but de connaître la possibilité de détection de l'apparition de solides dans des milieux gazeux par densimétrie à tube vibrant. Des perturbations sur la période de vibration ont été observées dans des conditions favorables à la formation d'hydrates. L'étude a été reprise pour voir la reproductibilité des résultats. Il n'a pour l'instant pas été possible de les reproduire..., donc le densimètre ne peut être à l'heure actuelle considéré comme un moyen sur et efficace de détection de la formation d'hydrates.

## **Bibliographie**

1. M Meskel-Lesavre, D. Richon, H. Renon, A new variable volume cell for determining vapour-liquid equilibria and saturated liquid molar volume by the static method, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1981, 20, 284-288.

2. M Meskel-Lesavre, D. Richon, H. Renon, H., Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of mixtures. Representation of refrigerant mixtures vapour-liquid equilibrium data by a modified form of the Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, 1982, 8, 37-53.
3. M Meskel-Lesavre, D. Richon, H. Renon, H., Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of the system chlorotrifluoromethane-1,1,2-trichlorodifluoromethane., *J. Chem. Eng. Data*, 1982, 27, 160-165.
4. F. Fontalba, D. Richon, H. Renon, Simultaneous determination of PVT and VLE data of binary mixtures up to 45 MPa and 433 K: a new apparatus without phase sampling and analysis, *Rev. Sci. Instrum.*, 1984, 55(6), 944-952.
5. A. Valtz, S. Laugier, D. Richon, Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of monochloromethane-chlorofluoroethane binary mixtures: experimental data and modelling. *Int. J. Refrig.*, 1987, 9, 282-289.
6. S. Naydenova-Benmansour, Etude approfondie de nouveaux réfrigérants, 1999, Thèse ENSMP Paris.
7. C. Bouchot, Nouvelle méthode de mesures simultanées des équilibres et des propriétés volumétriques appliquée aux produits de substitution des CFC, 1995, Thèse ENSMP Paris.
8. F. Rivollet, Etude des propriétés volumétriques (PVT) d'hydrocarbures légers (C1-C4), du dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfure, 2005, Thèse ENSMP Paris.
9. J. D. Van Der Waals, Over de Continuïteit van den Gas-en Vloestoftoestand (Über die Kontinuität des Gas-und Flüssigkeitszustands), 1873, Dissertation, Universität Leiden, Niederlande, deutsche Übersetzung, Leipzig, (1899).
10. O. J. N. S. Redlich-Kwong, On the thermodynamics of solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.*, 1949, 44, 233-244.
11. G. Soave, Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 1972, 4, 1197-1203.
12. D. Y. Peng, D. B. Robinson, A new two parameters Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, 15, 59-64.
13. G. G. Fuller, A modified Redlich-Kwong-Saove Equation of State capable of representing the liquid state, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34 (12), 4351-4363.
14. G. Heyen, A cubic equation of state with extended range of application, *Chemical Engineering Thermodynamics.*, S. A. Newman, 1980, p 175, Ann Arbor Science.
15. G. Schmidt, H. Wenzel, A modified Van der Waals Type Equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 1980, 35, 1503-1512.
16. A. Harmens, H. Knapp, Three-Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1980, 19, 291-294.
17. W. L. Kubic, A modification of Martin Equation of State for calculating vapour liquid equilibria, *Fluid phase Equilib.*, 1982, 9, 79-97.
18. N. C. Patel, A. S. Teja, A new Cubic Equation of State for Fluids and Fluids mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, 1982, 37, 463-473.
19. Y. Adachi, B. C.-Y. Lu, A. H. Sugie, Three parameter equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, 1983, 13, 133-142.
20. M. A. Trebble, P. R. Bishnoi, Development of a new Four-Parameter Equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, 1987, 35, 1-18.
21. R. Stryjek, J. H. Vera, PRSV: An improved Peng-Robinson Equation of State for pure Compounds and mixtures, *Can. J. Chem. Fundam.*, 1976, 15, 59-64.
22. P. M. Mathias, T. W. Copeman, Extension of The Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the local Composition Concept, *Fluid Phase Equilib.*, 1983, 13, 91-108.

23. Melhem et al., A modified Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, 1989, 47, 189-237.
24. M. J. Huron, J. Vidal, New mixing rules in simple equation of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 1979, 3, 255-271.
25. M. L. Michelsen, A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, 1990, 60, 213-219.
26. M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin, An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures, *J. Chem. Phys.* 1940, 8, 334.
27. J. B. Opfell, B. H. Sage, K. S. Pitzer, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 45, 618-624.
28. H. W. Cooper, J. C. Goldfrank, B-W-R Constants and New Correlations Hydrocarbon Processing, 1967, 46, 141-146.
29. K. E. Starling, Thermo data refined for LPG, *Hydrocarbon processing*, 1971, 3, 101.
30. M. J. Lee, J. T. Chen, Fluid Property Predictions with the Aid of Neural Networks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 995-997.
31. A. Normandin, B. P. A. Grandjean, J. Thibault, PVT Data Analysis Using Neural Network Models, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 970-975.
32. D. Cherqaoui, D. Villemin, V. Kvasnicka, Application of Neural-Network Approach for Prediction of Some Thermochemical Properties of Alkanes, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1994, 24, 117-128.
33. S. Laugier, L. Caralp, D. Richon, *J. Chem. Eng. International Conference CFC's, The day after*, Padova, 1994, September 21-23, 509-516.
34. R. Petersen, A. Fredenslund, P. Rasmussen, Artificial Neural Networks as a Predictive Tool for Vapor-Liquid Equilibrium, *Computers chemical Engineering*, 1994, 18, S63-S64.
35. E. Alvarez, C. Riverol, JM. Correa, JM. Navaza, Design of a Combined Mixing Rule for the Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using Neural Networks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 1706-1711.
36. R. Sharma, D. Sigal, R. Ghosh, A. Dwivedi, *Computers et Chemical Engineering*, 1999, 23, 193-204.
37. G. Scalabrin, L. Piazza, D. Richon, An Equation of State for R227ea from Density Data Through a New Extended Corresponding States-Neural Network Technique, *Fluid Phase Equilib.* 2002, 199, 33-51.
38. S. Laugier, D. Richon, Use of artificial neural networks for calculating derived thermodynamic quantities from volumetric property data. *Fluid Phase Equilib.*, 2003, 210, 247-255.
39. C.-C., H. Piao, Sato, K. Watanabe, An experimental study for PVT properties of CFC alternative refrigerant 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a), *ASHRAE transaction*, 1990, part1, 132-140.
40. T. Tamatsu, H. Sato, K. Watanabe, Measurements of pressure-Volume-Temperature Properties of 1,1,2,2-Tetrafluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, 1992, 37, 216-219.
41. T. Sato, H. Sato, K. Watanabe, PVT property measurements for difluoromethane, *J. Chem. Eng. Data*, 1994, 39, 851-854.
42. Burnett, B.S., 1936, Compressibility determination without volume measurements, *J. Appl. Mech.*, 58, 136.
43. J. W. Magee, R. Kobayashi, Measurement and correlation of isochoric PVT behavior of a binary H<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> mixture from near ambient to cryogenic temperatures and pressures to 700 atm, *Adv. Cryo. Eng.*, 1984, 29, 943-947.
44. G. C. Straty, A.M.F. Palavra, Automated high-temperature PVT apparatus with data for propane, *J. Res. NBS*, 1984, 89, 375-383.

45. D.R. Douslin, R.H. Harrison, R.T. Moore, Pressure-Volume-Temperature relations of hexafluorobenzene, *J. Chem. Thermodyn.*, 1969, 1, 305.
46. J.N. Reding, Densities and molar volumes of molten magnesium chloride, potassium chloride and barium chloride mixtures. *J., Chem. Eng. Data*, 1965, 10, 1.
47. A.F. Grigor, W.A. Steele, Density balance for low temperatures and elevated pressures, *Rev. Sci. Instrum.*, 1966, 37, 51.
48. O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger, *Z. Angew. Phys.*, 27, 273-277, 1969.
49. A.T. Soussa, P.S. Nieto De Castro, R. Tufeu, B. Le Neindre, *Fluid Phase Equilib.*, 80, 213-225, 1992.
50. J.G. Blencoe, S.E. Drummond, J.C. Seitz, B.E. Nesbitt, *Int. J. Thermophys.*, 17-1, 719-732, 1997.
51. V. Hynek, M. Obsil, V. Majer, J. Quint, J.P.E. Grolier, *Int. J. Thermophys.*, 18-3, 719-732, 1997.
52. R. Laznickova, H. Huemer, *Meas. Sci, Technol*, 9, 719-733, 1998.
53. R.A. Marriot, A.W. Hakin, J.L. Liu, M.R. Roussel, *Computers & Chemistry*, 23, 487-492, 1999
54. C. Ihmels, J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 4470-4477, 2001.
55. B. Lagourette, C. Boned, H. Saint-Guirons, P. Xans, H. Zhou, *Meas. Sci. Technol.*, 3, 699-703, 1992.
56. Certificat d'étalonnage, Laboratoire National d'Essais.
57. Guide d'utilisation de l'Unité d'acquisition, HEWLETT PACKARD.
58. <http://www.moshier.net>
59. <http://www.efg2.com/Lab/>
60. 'Basic Programs for Scientists and Engineers', A.R. Miller.
61. 'Numerical Recipes', Press and al. : Cholesky, LU, SVD.
62. 'Matrix Computations', Golub and Van Loan : QR\_Decomp & QR\_Solve.
63. D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 1963, 11, 431-441.
64. J. A. Nelder and R. Mead, *Comput. J.*, 1964, 7, 308-313.
65. R. O'Neill, *Appl. Statist.*, 1971, 20, 338-345.
66. R. Tillner-Roth, H. D. Baehr, *J. of Chem. Thermodyn.*, 25, 277-292, 1993.
67. <http://www.iso.org/iso/fr/iso9000-14000/understand/inbrief.html>
68. Automatique, Informatique Industrielle; H. Longeot, L. Jourdan; Edition Dunod/Bordas, Paris, 1989.
69. Automatisation de prototypes industriels et d'unités pilotes dédiées à l'extrapolation des procédés : méthodologie et rôle du Cahier des Charges de la phase d'étude à la conception pour des procédés chimiques et biochimiques ; WISNIEWSKI, C.B., 2002
70. <http://gatt.club.fr/BTSCIRA/cours/>.
71. Retrouvez le sens de la mesure, N. L. Hamburger, *Mesures*, n°703, pp. 59-63, Mars 1998
72. Automates programmables industriels ; M. Bertrand, *techniques de l'ingénieur*, S 8015-1
73. Systèmes numériques de contrôle-commande (SNCC); J. Le Gallais, *techniques de l'ingénieur*, R 7505-1
74. La supervision sous la pression, F. Gauth, *Mesures*, n°695, pp. 39-45, Mai 1997
75. Acquisition de données sur PC, Séminaire *National Instruments*, IUT de Cachan, IDF, Novembre 1998
76. Les cartes d'instrumentation pour PC, D. Girault, *Instrumentation Systèmes*, n°192, pp. 20-26, Juin/Juillet 1999
77. Guide du développeur, Delphi Borland 6,

78. A. Stabay, J. Mollerup, Mutual solubilities of mono-alcohols and carbon dioxide: A review of experimental data. *Fluid Phase Equilib.* 1993, 89, 351-381.
79. R. Yaginuma, T. Nakajima, H. Tanaka, and M. Kato, Densities of Carbon Dioxide + 2-Propanol at 313.15 K and Pressures to 9.8 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 1997, 42, 814-816.
80. L. A. Galicia-Luna and A. Ortega-Rodriguez. New Apparatus for the Fast Determination of High Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and Accurate Critical Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45, 265-271.
81. W. Dai, K. Kojima, K. Ochi, Measurement and Correlation of Excess Molar Enthalpies of Carbon Dioxide + 2-Butanol and 2-Propanol Systems at the Temperatures 303.15 K and 308.15 and at Pressures from 7.0 to 8.5 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 2000, 45, 6-10.
82. L. A. Zuniga-Moreno, S. Galicia-Luna, C. Horstmann, Ihmels, and K. Fischer. Compressed Liquid Densities and Excess Volumes for the Binary Systems Carbon Dioxide + 1-Propanol and Carbon Dioxide + 2-Propanol Using a Vibrating Tube Densimeter up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47, 1418-1424.
83. C. Secuianu, V. Feroiu, and D. Geana, High Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the System Carbon Dioxide and 2-Propanol at Temperatures from 293.25 K to 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 1384-1386.
84. M. J. Lazzaroni, D. Bush, J. S. Brown, and C. A. Eckert. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of some Carbon Dioxide + Organic Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 60-65.
85. M. Radosz, Vapor-Liquid Equilibrium for 2-Propanol and Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 1986, 67, 213-226.
86. T. Suzuki, et al. Solubilities of Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, and 1-Butan in Supercritical Carbon Dioxide at 313 K and 333 K. *Fluid Phase Equilib.* 1991, 67, 213-226.
87. S. Yao, et al. High Pressure VLE of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Alcohol Systems (Part 1. Binary Systems). *Proceeding of the International Symposium on Thermodynamics in Chemical Engineering and Industry, Chemical Industry And Engineering Society of China, Beijing, May 30- June 2, 1988; 688-695.*
88. A. Bamberger, G. Maurer, High-Pressure (Vapor + Liquid) Equilibria in (Carbon Dioxide + Acetone or 2-Propanol) at Temperatures from 293 K to 333 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2000, 32, 685-700.
89. C. Kwak, H-S, K. Byun. *Korean Ind. Eng. Chem.* 1999, 10(2), 324-329.
90. Stratmann, A. Thesis, Universität Bochum. 2003, 183 – 252.
91. Etude du séchage au CO<sub>2</sub> supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés: Application aux aérogels de silice monolithique, Y. Masmoudi, 2002, thèse ENSMP.
92. P. CARLES, Thermodynamique et Thermophysique des Milieux Fluides Supercritiques, Collectif, édité par P. Subra, F. Cansell et M.H. Delville, Nancy (1999).
93. A. Z. Panagiotopoulos, R. C. Reid, Equation of State: Theories and Applications. ACS Symposium Series, American Chemical Society. 1986, 300, 571-582.
94. D. S. H. Wong, S.I. Sandler, A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State, *AIChE J.* 38 (1992) 671-680.
95. H. Renon, J. M. Prausnitz, Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135-144.
96. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, the properties of gases and liquids, fourth edition, McGraw-Hill Book Company, New York, USA, 1987.

97. R. A. Heidemann and A. M. Khalil, The Calculation of Critical Points, *AIChE journal*, 1980, 26 (5), 769-779.
98. A. Chapoy, C. Coquelet, D. Richon. 2003. Measurement of Water Solubility in the Gas Phase of the Ethane + Water Binary system near hydrate forming conditions. *J. Chem. Eng. Data*, 48, 957-966,
99. A. Chouai, S. Laugier, D. Richon Modeling of thermodynamic properties using Neural Network, Application to refrigerants. *Fluid Phase Equilib.* 2002, 199, 53-62.
100. R. Span, W. Wagner, A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1996, 25, 6, 1509-1596.
101. B. Wilamowski, S. Iplikci, O. Kayank, M. O. , Efe, n algorithm for fast Convergence in training neural networks, *International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN'01)* pp. 2001, Washington DC, July 15-19, 1778-1782.
102. T.E. Daubert, R.P. Danner, H.M. Sibul, C.C. Stebbins, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*, DataCompilation, Taylor and Francis Publishing, New York, 1998.
103. Component Plus3.0.0.0, *Gestionnaire de Propriétés de corps purs*. ProSimSA, 1999-2001.
104. C-C. Piao, H. Sato, K. Watanabe, PVT and vapor pressure measurements on 1, 1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (HCFC-123), *J. Chem. Eng. Data*, 1991, 36, 398-403.
105. K. Oguchi, T. Yamaguchi, A. Murano, Experimental study of PVT properties of HCFC-123 (CHCL<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 80, 161-140.
106. K. Oguchi, I. Tanishita, K. Watanabe, T. Yamaguchi, A. Samayama, Experimental study of PVT properties of fluorocarbon refrigerant R13 (CCIF<sub>3</sub>). *Bulletin the JSME*, 1975, 18, No.126, 1448-1455.
107. C. Baroncini, G. Giuliani, M. Pacetti, F. Polonara, Experimental Vapor pressures and PVT propertie of R123 and R124, 13<sup>th</sup> International congress of refrigeration, Montréal, 1991, 648-652.
108. L. C. Wilson, W. V. V. Wilding, G. M. Wilson, R. L. Rowley, V. M. Felix, T. Chilson-Carter, thermophysical properties of HFC-125, *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 80, 167-177.
109. G. Giuliani, S. Kumar, P. Zazzini, F. Polonara, Vapor pressure and gas phase PVT data and correlation for 1, 1, 1-trifluoroethane (R143a), *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, 903-908.
110. N. Yada, K. Kumagai, T. Tamatsu, H. Sato, K. Watanabe, Measurements of the thermodynamic properties of HCFC 142b, *J. Chem. Eng. Data*, 1991, 36, 12-14.
111. Y. Maezawa , H. Sato, K. Watanabe, Liquid densities and Vapor pressures of 1-Chloro-1, 1-difluouroethane (HCFC142b), *J. Chem. Eng. Data*, 1991, 36, 148-150.
112. K. Oguchi, Y. Matsushita, T. Sagara, K. Watanabe, I. Tanishita, PVT properties of chloro-difluouromethane (R22) in liquid and gaseous states. *Bulletin of Vnechtorizdat*.
113. R. Kohlen, H. Kratzke, S. Müller, Thermodynamic properties of saturated and compressed liquid diflouromethane, *J. Chem. Therm.*, 1985, 17, 1141-1151.
114. D.P. Wilson, R.S. Basu, Thermodynamic properties of a new stratospherically safe working fluid-refrigerant 134a, *ASHRAE Trans*, 1988, 94, part 2, 2095-2118.
115. R.S. Basu, D.P. Wilson, thermophysical properties of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R-134a), *International Journal of Thermophysics*, 1989, 10, N°3, 591-603.
116. Z.Y. Zhao, J.M. Yin, L. C. Tan, Measurements of PVT properties and vapour pressure for HFC 152a, *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 80, 191-202.



117. W. Blanke, R. Weib, Isochoric (p, v, T) measurements on C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (R152a) in the Liquid State from the triple point to 450 K and at pressures up to 30 MPa, *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 80, 179-190.
118. H. Kiyoura, J. Takebe, H. Sato, K. Watanabe, PTVx properties of Difluoromethane + Pentafluoroethane (R32+125) and Difluoromethane + Pentafluoroethane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R32+125+134a), *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41, 1409-1413.
119. L. A. Weber, Vapor pressures and gas-phase PVT data for 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, 1990, 35, 616-620.
120. L. A. Weber, PVT and thermodynamic properties of R141b in the gas phase. 13<sup>th</sup> Int. Congress of Refr., Montréal, 1991, 616-620.
121. J.L. Belzile, S. Kaliaguine, R. S. Ramolho, PVT study of trifluoromethane by the Burnett Method, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1976, 54, 446-450.
122. Z. Y. Zhu, Y. D. Fu, L. Z. Han, An experimental study of PVT properties of CFC alternative HFC-134a, *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 80, 149-156.
123. Z. Y. Qian, H. Sato, K. Watanabe, Compressibility factors and virial coefficients of HFC-134a by the Burnett Method, *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 78, 323-329.
124. Y. D. Fu, L. Z. Han, M. S. Zhu, PVT properties, vapour pressures and critical parameters of HFC-32, *Fluid Phase Equilib.*, 1995, 11, 273-286.
125. D. R. Defibaugh, Goodwin, L. A. Weber, Thermodynamic properties of Difluoromethane, *J. Chem. Eng. Data*, 1994, 39, 338-340.
126. H. L. Zhang, H. Sato, K. Watanabe, Vapor pressures, gas-phase properties and second virial coefficients for 1,1,1-trifluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, 887-890.
127. H. L. Zhang, H. Sato, K. Watanabe, Gas phase PVT properties for the difluoromethane + pentafluoroethane (R32+R125) system, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41, 1401-1408.
128. L. I. Cherneeva, Etude expérimentale des propriétés thermodynamiques du fréon-142, L'institut de production de froid.
129. H. Hou, J. C. Holste, B. E. Gammon, K. N. Marsh, Experimental densities for compressed R134a., *Rev. Int. Froid.*, 1992, 15, N°6, 365-371.
130. W. Blanke, G. Klingenberg, R. Weiss, PVT measurements of tetrafluoroethane (R134a) along the vapour-liquid equilibrium boundary between 288 and 373 K and in the liquid state from the triple point to 265 K, *Int. J. of Thermophysics*, 1995, 16, N°5, 1143-1153.
131. H. Fukuizumi, M. Uematsu, Density, Isothermal compressibility and the volume expansion coefficient of liquid chlorodifluoromethane for temperatures of 310-400 K and pressures up to 10 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 1991, 36, 91-93.
132. A. Valtz, S. Laugier, D. Richon, Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of monochlorodifluoromethane-chlorofluoroethane binary mixtures : experimental data and modelling. *Int. J. Refrig.*, 1987, 9, 282-289.
133. A. Chareton, A. Valtz, S. Laugier, D. Richon, H. Renon, Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of binary and ternary refrigerant mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 1990, 35, 162-165.
134. A. Chareton, A. Valtz, S. Laugier, D. Richon, H. Renon, Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of the propane-dichlorotetrafluoroethane-trichlorotrifluoroethane ternary system and the three corresponding binaries, *Int. J. Refrig.*, 1992, 15, N°3, 186-191.
135. D. R. Defibaugh, G. Morrison, Compressed liquid and saturation densities of pentafluoroethane (R125), *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 80, 157-166.

136. D. R. Defibaugh, G. Morrison, Compressed liquid and saturation densities of chlorodifluoromethane (R22), *J. Chem. Eng. Data*, 1992, 37, 107-110.
137. D. R. Defibaugh, A. R. H. Goodwin, G. Morrison, L. A. Weber, Thermodynamic properties of 1,1-dichloro-1-fluoroethane (R141b), *Fluid Phase Equilibria*, 1993, 85, 271-284.
138. D. R. Defibaugh, A. R. H. Goodwin, L. A. Weber, Thermodynamic properties of Difluoromethane, *J. Chem. Eng. Data*, 1994, 39, 338-340.
139. A. T. Sousa, C. A. Nieto de Castro, R. Tufeu, B. Le Neindre, Density of 1-chloro-1,1-difluoroethane (R142b), *High Temperature – High Pressure*, 1992, 24, 185-194.
140. A. T. Sousa, P. S. Fialho, C. A. Nieto de Castro, R. Tufeu, B. le Neidre, Density of HCFC 142b and of its mixture with HCFC22, *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 80, 213-225.
141. S. Nakaruma, K. Fujiwara, M. Noguchi, PVT properties for 1,1,1-trifluoroethane (R-143a), *J. Chem. Eng. Data*, 1997, 42, 334-338.
142. Y. Tanaka, Y. F. Xiao, S. Matsuo, T. Makita, Density, viscosity and dielectric constant of HCFC-225ca and HCFC-225cb at temperatures from 293 to 232 and pressures up to 80 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 1994, 97, 155-165.
143. G. Morrison, D. K. Ward, Thermodynamic properties of two alternative refrigerants: 1,1-dechloro-2,2,2-trifluoroethane (R123) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a), *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 62, 65-86.
144. C. Bouchot, D. Richon, Gas, liquid and saturated vapour-liquid densities and vapour pressures of difluoromethane (R-32) and octafluoropropane (R-218) at temperatures from 253 K to 333 K and pressures up to 14.5 MPa, *The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, 1997, 3, 1-16.
145. C. Bouchot, D. Richon, Vapor-liquid equilibria and densities of a pentafluoroethane (R125, 44wt. %) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a, 4 wt. %) + 1,1,1-trifluoroethane (R134a, 52 wt. %) mixture (R404A) at temperatures between 253 K and 333 K and pressures up to 18.6 MPa (1644 data points), *The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, 1998, 4, 163-172.
146. C. Bouchot, D. Richon, Vapor-liquid equilibria and densities of a chlorodifluoromethane (R22, 60 wt. %) + 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane (R124, 25 wt. %) + 1-cholor-1,1-difluoroethane (R142b, 15 wt. %) mixture (R409A) at temperatures between 253 K and 333 K and pressures up to 15.5 MPa (8010 data points), *The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, 1998, 4, 89-98.



# **Annexes**



# Annexe 1

## Les incertitudes des différentes technologies de mesures de propriétés volumétriques.

### - Méthode à volume constant:

Référence	Produits	Etendue de mesures	Incertitude	Type de mesure
Piao et al. [104]	R123	<b>Température:</b> 311 à 523 K <b>Pression:</b> 0.5 à 12 MPa <b>Masse volumique:</b> 95 à 1440 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-3 K ±2.0 e-3 MPa ±0.01 à 0.14%	PVT et Pression de vapeur
Oguchi et al. [105]	R123	<b>Température:</b> 253 à 493 K <b>Pression:</b> jusqu'à 17 MPa <b>Masse volumique:</b> 280 à 1317 kg/m <sup>3</sup>	±5.0 e-3 K ±2.2 e-3 MPa ±0.01 %	PVT et pression de vapeur
Oguchi et al. [106]	R13	<b>Température:</b> 152 à 373 K <b>Pression:</b> jusqu'à 10 MPa <b>Masse volumique:</b> 100 à 1052 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-3 K ±2.0 e-3 MPa ±0.01%	PVT
Baroncini et al. [107]	R123	<b>Température:</b> 260 à 348 K <b>Pression:</b> 0.017 à 0.33 MPa <b>Masse volumique:</b> 8 à 40 kg/m <sup>3</sup>	±2.0 e-2 K ±2.0 e-3 MPa ±0.2 kg/m <sup>3</sup>	PVT et pression de vapeur
Baroncini et al. [107]	R124	<b>Température:</b> 260 à 348 K <b>Pression:</b> 0.09 à 1.4 MPa <b>Masse volumique:</b> 8 à 40 kg/m <sup>3</sup>	±2.0 e-2 K ±0.01 % ±0.2 kg/m <sup>3</sup>	PVT et pression de vapeur
Wilson et al. [108]	R125	<b>Température:</b> 198 à 448 K <b>Pression:</b> 0.09 à 1.4 MPa <b>Masse volumique:</b> 100 à 1650 kg/m <sup>3</sup>	±5.0 e-2 K ±0.1 % ±0.3 %	PVT et pression de vapeur
Giuliani et al. [109]	R134a	<b>Température:</b> 244 à 365 K <b>Pression:</b> jusqu'à 4.4 MPa <b>Masse volumique:</b> 22 à 365 kg/m <sup>3</sup>	±2.0 e-2 K ±0.01% ±0.5 kg/m <sup>3</sup>	PVT et pression de vapeur
Yada et al. [110]	R142b	<b>Température:</b> 297 à 443 K <b>Pression:</b> 0.3 à 9.4 MPa <b>Masse volumique:</b> 71 à 970 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-2 K ±3.0 e-3 MPa ±0.1 %	PVT et pression de vapeur
Maezawa et al. [111]	R142b	<b>Température:</b> 320 à 360 K <b>Pression:</b> 1.0 à 2.0 MPa <b>Masse volumique:</b> 929 à 1053 kg/m <sup>3</sup>	±1.5 e-2 K ±1 e-2 MPa ±0.2 %	PVT
Oguchi et al.	R22	<b>Température:</b> 297 à 443 K	±1.5 e-2 K	PVT

[112]		<b>Pression:</b> 0.3 à 9.4 MPa <b>Masse volumique:</b> 10 à 1162 kg/m <sup>3</sup>	±0.05 % ±0.2 %	
Kohlen et al. [113]	R22	<b>Température:</b> 312 à 369 K <b>Pression:</b> jusqu'à 60 MPa <b>Masse volumique:</b> 860 à 1360 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-2 K ±0.03 % ±0.13 %	PVT et pression de vapeur
Piao et al. [39]	R134a	<b>Température:</b> 310 à 425 K <b>Pression:</b> 0.7 à 12 MPa <b>Masse volumique:</b> 36 à 114 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-2 K ±2.0 e-3 K ±0.5kg/m <sup>3</sup>	PVT et pression de vapeur
Wilson et al. [114]	R134a	<b>Température:</b> 317 à 448 K <b>Pression:</b> 0.5 à 6.6 MPa <b>Masse volumique:</b> 51 à 520 kg/m <sup>3</sup>	±3.0 e-2 K ±0.1 % ±0.3 %	PVT
Tamatsu et al. [40]	R134	<b>Température:</b> 318 à 443 K <b>Pression:</b> 0.4 à 9.8 MPa <b>Masse volumique:</b> 18 à 1103 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-2 K ±3.2 e-3 MPa ±0.11 %	PVT
Zhao et al. [116]	R152a	<b>Température:</b> 253 à 404 K <b>Pression:</b> 0.06 à 6.06 MPa <b>Masse volumique:</b> 3 à 841 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-2 K ±3.5 e-3 MPa ±0.27 kg/m <sup>3</sup>	PVT et pression de vapeur
Blanke et al. [117]	R152a	<b>Température:</b> 154 à 450 K <b>Pression:</b> 1 à 30 MPa <b>Masse volumique:</b> 68 à 1180 kg/m <sup>3</sup>	±5.0 e-3 K ±0.2 kg/m <sup>3</sup>	PVT
Sato et al. [41]	R32	<b>Température:</b> 322 à 450 K <b>Pression:</b> 3.3 à 9.8 MPa <b>Masse volumique:</b> 111 à 850 kg/m <sup>3</sup>	±7.0 e-3 K ±2.0 e-3 MPa ±0.1 %	PVT et pression de vapeur
Kiyoura et al [118]	R32-R125 R32-R125- R134a	<b>Température:</b> 315 à 440 K <b>Pression:</b> 1.6 à 5.7 MPa <b>Masse volumique:</b> 67 à 166 kg/m <sup>3</sup>	±2.0 e-3 K ±0.3 % ±0.2 %	PVT

- **méthode Isochore (Burnett):**

Référence	Produits	Etendue de mesures	Incertitude	Type de mesure
Weber [119]	R123	<b>Température:</b> 338 à 453 K <b>Pression:</b> 0.3 à 3.4 MPa <b>Masse molaire:</b> 0.11 à 0.67 mol/dm <sup>3</sup>	±1.0 e-3 K ±2.0 e-4 MPa ±0.03 %	PVT et Pression de vapeur
Weber [120]	R141b	<b>Température:</b> 333 à 418 K <b>Pression:</b> 0.1 à 0.7 MPa <b>Masse molaire:</b> 0.11 à 0.67 mol/dm <sup>3</sup>	±1.0 e-3 K ±2.2 e-4 MPa ±0.03 %	PVT et pression de vapeur
Belzile et al. [121]	R23	<b>Température:</b> 273 à 373 K <b>Pression:</b> jusqu'à 16.5 MPa <b>Facteur de compressibilité :</b> 0.466 à 0.967	±1.0 e-2 K ±0.02 % ±0.01% sur Z	PVT et pression de vapeur

Zhu et al. [122]	R134a	<b>Température:</b> 283 à 353 K <b>Pression:</b> 0.1 à 1.3 MPa <b>Masse volumique:</b> 5 à 52 kg/m <sup>3</sup>	±1.5 e-2 K ±2.0 e-3 MPa ±0.087 %	PVT
Qian et al [123]	R134a	<b>Température:</b> 320 à 340 K <b>Pression:</b> 0.13 à 1.93 MPa <b>Masse volumique:</b> 6 à 40 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-2 K ±3.0 e-4 MPa ±0.2 % sur Z	PVT
Fu et al. [124]	R32	<b>Température:</b> 243 à 373 K <b>Pression:</b> 0.07 à 5.7 MPa <b>Masse volumique:</b> 1.8 à 240 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-2 K ±2.0 e-3 MPa	PVT et pression de vapeur
Defibaugh et al. [125]	R32	<b>Température:</b> 268 à 373 K <b>Pression:</b> 0.6 à 2.0 MPa <b>Masse volumique:</b> 22 à 365 kg/m <sup>3</sup>	±2.0 e-3 K ±1.0 e-5 MPa ±0.28 %	PVT
Zhang et al. [126]	R143a	<b>Température:</b> 320 à 380 K <b>Pression:</b> jusqu'à 6 MPa <b>Masse molaire:</b> 0.04 à 7.39 mol/dm <sup>3</sup>	±8.0 e-3 K ±8.0 e-3 MPa ±0.02 %	PVT et pression de vapeur
Zhang et al [127]	R32-R125	<b>Température:</b> 310 à 380 K <b>Pression:</b> jusqu'à 6.5 MPa <b>Masse volumique:</b> 0.05 à 1.9 mol/dm <sup>3</sup>	±8.0 e-3 K ±8.0 e-3 MPa ±0.15 %	PVT et pression de vapeur

- **Pycnomètre:**

Référence	Produits	Etendue de mesures	Incertitude	Type de mesure
Cherneeva [128]	R142	<b>Température:</b> 213 K à Tc <b>Pression:</b> 0.35 à 0.5 MPa <b>Masse volumique:</b> 876 à 1303 kg/m <sup>3</sup>	±2.0 e-2 K ±0.2 % ±0.01 %	PVT et Pression de vapeur
Hou et al. [129]	R134a	<b>Température:</b> 180 à 380 K <b>Pression:</b> pression de bulle à 70 MPa <b>Masse volumique:</b> 658 à 1601 kg/m <sup>3</sup>	±2.0 e-2 K ±0.1 % ±0.01 %	PVT et pression de vapeur

- **Technique basée sur le principe d'Archimède:**

Référence	Produits	Etendue de mesures	Incertitude	Type de mesure
Blanke et al. [130]	R134a	<b>Température:</b> 288 à 373 K <b>Pression:</b> jusqu'à 5 MPa <b>Masse volumique:</b> jusqu'à 450 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-3 K ±3.0 e-5 MPa ±0.01 e-3 kg/m <sup>3</sup>	PVT

- **Méthode statique avec cellule à volume variable:**

Référence	Produits	Etendue de mesures	Incertitude	Type de mesure
Fukuizumi et	R22	<b>Température:</b> 310 à 400 K	±3.0 e-3 K	PVT et pression de vapeur



Uematsu [131]		<b>Pression:</b> 1.5 à 10 MPa <b>Masse volumique:</b> 510 à 1197 kg/m <sup>3</sup>	±0.015 % ±0.2 %	
Valtz et al. [132]	R113-R23- R152a	<b>Température:</b> 298 à 373 K <b>Pression:</b> jusqu'à 7.8 MPa	±0.1 K ±0.003 à 0.008 MPa	PVT
Chareton et al. [133]	R23-R22- R11	<b>Température:</b> 298 à 373 K <b>Pression:</b> jusqu'à 7.8 MPa	±0.1 K ±0.003 à 0.008 MPa	PVT
Chareton et al. [134]	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -R113 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -R114 R113-R114 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - R113-R114	<b>Température:</b> 340 à 430 K <b>Pression:</b> jusqu'à 7.8 MPa	±0.1 K ±0.005MPa	PVT

- Densimètre à tube vibrant:

Référence	Produits	Etendue de mesures	Incertitude	Type de mesure
Defibaugh et Morrison [135]	R125	<b>Température:</b> 275 à 369 K <b>Pression:</b> 1.6 à 6.3 MPa <b>Masse volumique:</b> 510 à 1197 kg/m <sup>3</sup>	±1.0 e-3 K ±5.0 e-4 MPa ±0.05 %	PVT
Defibaugh et Morrison [136]	R22	<b>Température:</b> 263 à 373 K <b>Pression:</b> 1 à 6.2 MPa <b>Masse volumique:</b> 444 à 1334 kg/m <sup>3</sup>	±5.0 e-3 K ±5.0 e-4 MPa ±0.05 %	PVT
Defibaugh et al. [137]	R141b	<b>Température:</b> 278 à 369 K <b>Pression:</b> 0.1 à 6 MPa <b>Masse volumique:</b> 1087 à 1280 kg/m <sup>3</sup>	±5.0 e-3 K ±5.0 e-4 MPa ±0.05 %	PVT
Defibaugh et al. [138]	R32	<b>Température:</b> 242 à 348 K <b>Pression:</b> 2.0 à 6.5 MPa <b>Masse volumique:</b> 1087 à 1280 kg/m <sup>3</sup>	±5.0 e-3 K ±5.0 e-4 MPa ±0.05 %	PVT
Sousa et al. [139]	R142b	<b>Température:</b> 293 à 403 K <b>Pression:</b> 0.3 à 20 MPa <b>Masse volumique:</b> 510 à 1197 kg/m <sup>3</sup>	±7.0 e-2 K ±1.0 e-2 MPa ±0.07 %	PVT
Sousa et al. [140]	R142b-R22	<b>Température:</b> 300 à 370 K <b>Pression:</b> 0.1 à 19 MPa <b>Masse volumique:</b> 17 à 1170 kg/m <sup>3</sup>	±7.0 e-2 K ±1.0 e-2 MPa ±0.07 %	PVT
Nakamura et al. [141]	R143a	<b>Température:</b> 263 à 403 K <b>Pression:</b> 1.5 à 15 MPa <b>Masse volumique:</b> 41 à 1113 kg/m <sup>3</sup>	±1.1 e-3 K ±5.0 e-3 MPa ±0.3 à 2 %	PVT
Tanaka et al.	R225ca et	<b>Température:</b> 293 à 323 K	±5.0 e-2 K	PVT

[142]	R225cb	<b>Pression:</b> 0.1 à 80 MPa <b>Masse volumique:</b> 1550 à 1689 kg/m <sup>3</sup>	±0.1 % ±0.1 %	
Morison et Ward [143]	R134a, R123	<b>Température:</b> 278 à 368 K <b>Pression:</b> P de vapeur à 5.5 MPa <b>Masse volumique:</b> 510 à 1197 kg/m <sup>3</sup>	±5.0 e-3 K ±2.0 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation
Bouchot et Richon [144]	R32	<b>Température:</b> 253 à 333 K <b>Pression:</b> 0.1 à 10 MPa <b>Masse volumique:</b> jusqu'à 1150 kg/m <sup>3</sup>	±0.2 e-2 K ±3 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation
Bouchot et Richon [144]	R218	<b>Température:</b> 253 à 333 K <b>Pression:</b> 0.1 à 2 MPa <b>Masse volumique:</b> jusqu'à 260 kg/m <sup>3</sup>	±0.2 e-2 K ±3 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation
Bouchot et Richon [145]	R125- R143a- R134a (44/52/4 wt. %)	<b>Température:</b> 253 à 333 K <b>Pression:</b> 0.1 à 19 MPa <b>Masse volumique:</b> jusqu'à 1290 kg/m <sup>3</sup>	±0.2 e-2 K ±3 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation
Bouchot et Richon [146]	R22-R124- R142b (60/25/15 wt.) %	<b>Température:</b> 253 à 333 K <b>Pression:</b> 0.1 à 15.5 MPa <b>Masse volumique:</b> jusqu'à 1390 kg/m <sup>3</sup>	±0.2 e-2 K ±3 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation
Bouchot [7]	R143a	<b>Température:</b> 253 à 333 K <b>Pression:</b> 0.4 à 5MPa <b>Masse volumique:</b> 720 à 1120 kg/m <sup>3</sup>	±0.2 e-2 K ±3 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation
Bouchot [7]	R125	<b>Température:</b> 253 à 333 K <b>Pression:</b> 0.4 à 4.7 MPa <b>Masse volumique:</b> 820 à 1290 kg/m <sup>3</sup>	±0.2 e-2 K ±3 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation
Bouchot [7]	R22-R143a (45/55 wt. %)	<b>Température:</b> 253 à 333 K <b>Pression:</b> 0.1 à 18 MPa <b>Masse volumique:</b> jusqu'à 1230 kg/m <sup>3</sup>	±0.2 e-2 K ±3 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation
Bouchot [7]	R32-R125- R143a (10/45/45 wt. %)	<b>Température:</b> 253 à 333 K <b>Pression:</b> 0.1 à 15.5 MPa <b>Masse volumique:</b> jusqu'à 1270 kg/m <sup>3</sup>	±0.2 e-2 K ±3 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation
Bouchot [7]	R22-R125- R143a (47/7/46 wt. %)	<b>Température:</b> 253 à 333 K <b>Pression:</b> 0.1 à 16 MPa <b>Masse volumique:</b> jusqu'à 1260 kg/m <sup>3</sup>	±0.2 e-2 K ±3 e-3 MPa ±0.3 kg/m <sup>3</sup>	PVT et saturation

## Comment déchiffrer les synonymes des réfrigérants :

**R<sub>XYZ</sub>**

**x**- nombre d'atomes de carbones - 1 : **x = (nC - 1)**, si x = 0 (nC = 1) – non indiqué

**y**- nombre d'atomes d'hydrogène + 1 : **y = (nH + 1)**

**z**- nombre d'atomes de fluor (nF) : **z = (nF)**

le nombre d'atomes de chlore (**nCl**) = **(2\*nC+2) - (nH+nF)**

## Annexe 2

### Programme « Acquisition des données »

Le programme « acquisition des données » a été construit au cours de la thèse de F. Rivollet [8], il servait essentiellement à acquérir les données mesurées dans différents appareillages au laboratoire CEP/TEP via les appareils d'acquisition HP qui sont utilisés pour récupérer les valeurs des différents capteurs (pression, température, période, etc.).

Au cours de ce présent travail, j'ai ajouté plusieurs fonctions à ce programme. Ces fonctions concernent surtout la procédure d'étalonnage des sondes de température, les dialogues avec les bains qui sont utilisés pour certaines procédures et le pilotage de l'appareillage de mesure de densimétrie à tube vibrant.

Dans ce paragraphe, nous allons montrer, brièvement, les fonctions de ce programme et plus avec plus de détails les fonctions qui ont été ajoutées.

#### *Barre d'outils*

La Figure 60 montre la barre d'outils du programme d'acquisition, elle contient les menus suivant :

**Fichier** : contient le sous menu « Quitter ».

**Edition** : contient les sous menus « Couper, Copier et Coller ».

**Fenêtre** : il sert à disposer les fenêtres des graphiques d'acquisition sur l'interface du programme. Il contient les sous menus suivants : Cascade, Mosaïque horizontale, Mosaïque verticale, Tout réduire et Tout réorganiser.

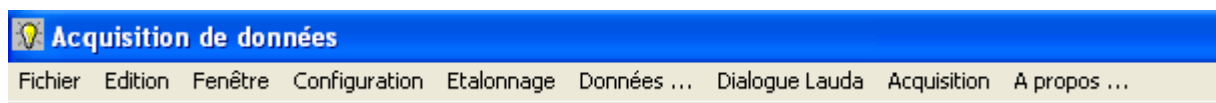


Figure 60. La barre d'outils du programme d'acquisition.

**Configuration** : il contient les sous menus suivant :

**Appareils** : il sert à configurer le programme aux appareils d'acquisitions connectés à l'ordinateur (Identifiant de l'appareil, type d'appareil, adresse de communication, temps de réponse, initialisation, etc.).

**Fenêtres** : il sert à configurer le nombre de fenêtres à afficher, la liste des capteurs à afficher sur les fenêtres, etc.

*Alarmes* : il sert à configurer les alarmes liées à la procédure (alarmes sur la pression, température, etc.)

*Enregistrer la disposition des fenêtres.*

***Données*** :

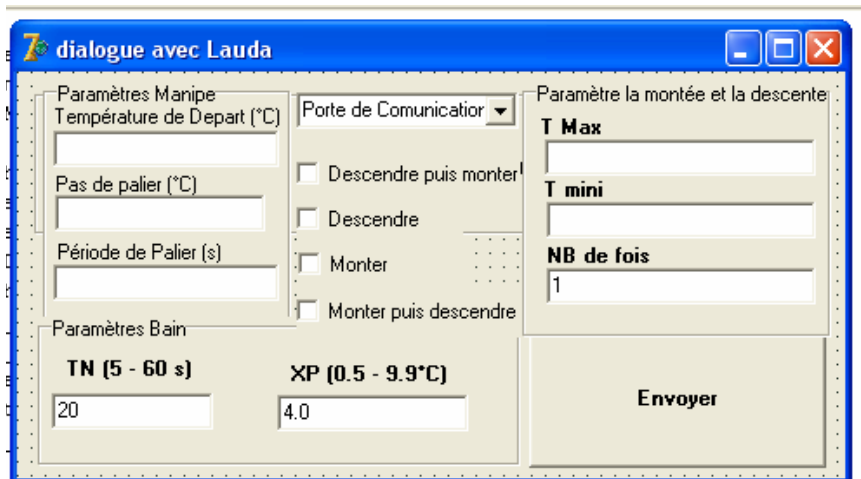
Cette fonction sert à traiter les données résultantes d'acquisition comme la transformation des valeurs lues en valeurs vraies, réduction de nombre de valeurs acquises, suppression des valeurs inutiles, détermination graphique de certains points ayant un sens physique (points de bulle, points de rosée), etc.

***Dialogue Lauda*** :

Cette fonction a été ajoutée pour dialoguer avec les bains de marque « LAUDA » afin de programmer la température du bain. La Figure 61 représente l'interface de cette fonction.

***Acquisition*** :

Ce sous programme lance l'acquisition des données et le programme de surveillance de la procédure de mesure. A l'exécution de ce programme, les fenêtres de la visualisation graphique de différentes grandeurs mesurées sont affichées. Le nombre des fenêtres et ses dispositions sont configurés à partir du menu *Configuration*. Chaque fenêtre contient un graphique dont les axes des ordonnées X et Y sont configurables à partir d'une liste déroulante située sur la fenêtre et contenant les grandeurs mesurées (y compris le temps).  
Figure 62.



**Figure 61. Programme de dialogue avec les bains LAUDA.**

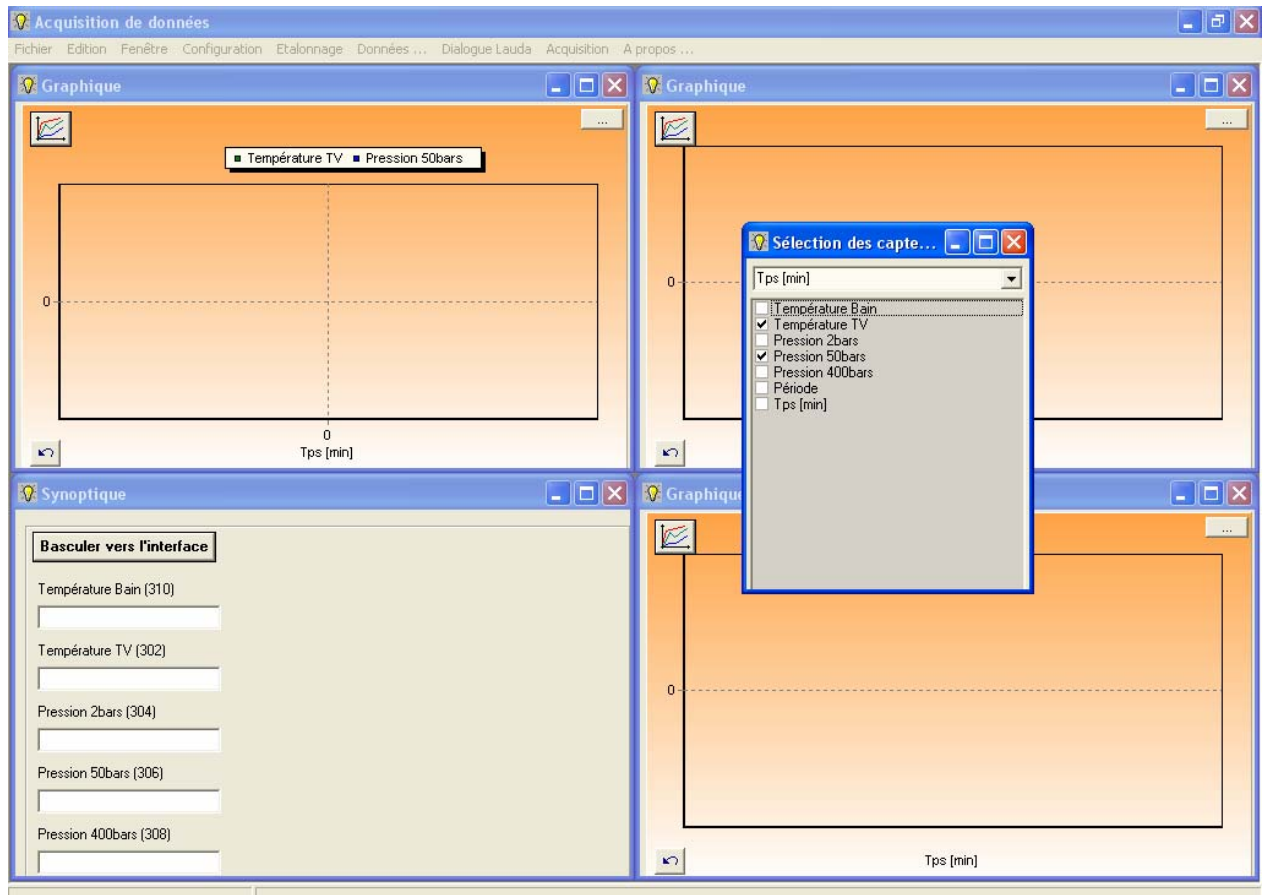


Figure 62. Acquisition des données (disposition des fenêtres).

Les fenêtres permettent un affichage simultané, graphique et numérique, et en temps réel des grandeurs mesurées.

A partir de l'interface des fenêtres des graphiques, nous pouvons basculer vers l'interface du programme de contrôle de la procédure de mesure.

### ***Pilotage de la procédure (Procédé) :***

Ce sous programme est responsable du pilotage de la procédure de mesure. Ce sous programme, dont l'interface est représentée dans la Figure 64, nous permet de voir l'état de tous les éléments de l'appareillage ainsi que les valeurs de toutes les grandeurs mesurées en temps réel. L'organigramme du programme est représenté dans la Figure 63.

**Les vannes automatiques** : elles sont de type tout ou rien, elles comprennent deux sortes de vannes. *Les vannes pneumatiques* : elles supportent des pressions allant jusqu'à 100 MPa et des températures de 253.15 K jusqu'à 423.15 K, elles sont responsables de chargement du fluide étudié dans son état vapeur et de la protection des capteurs de pression.

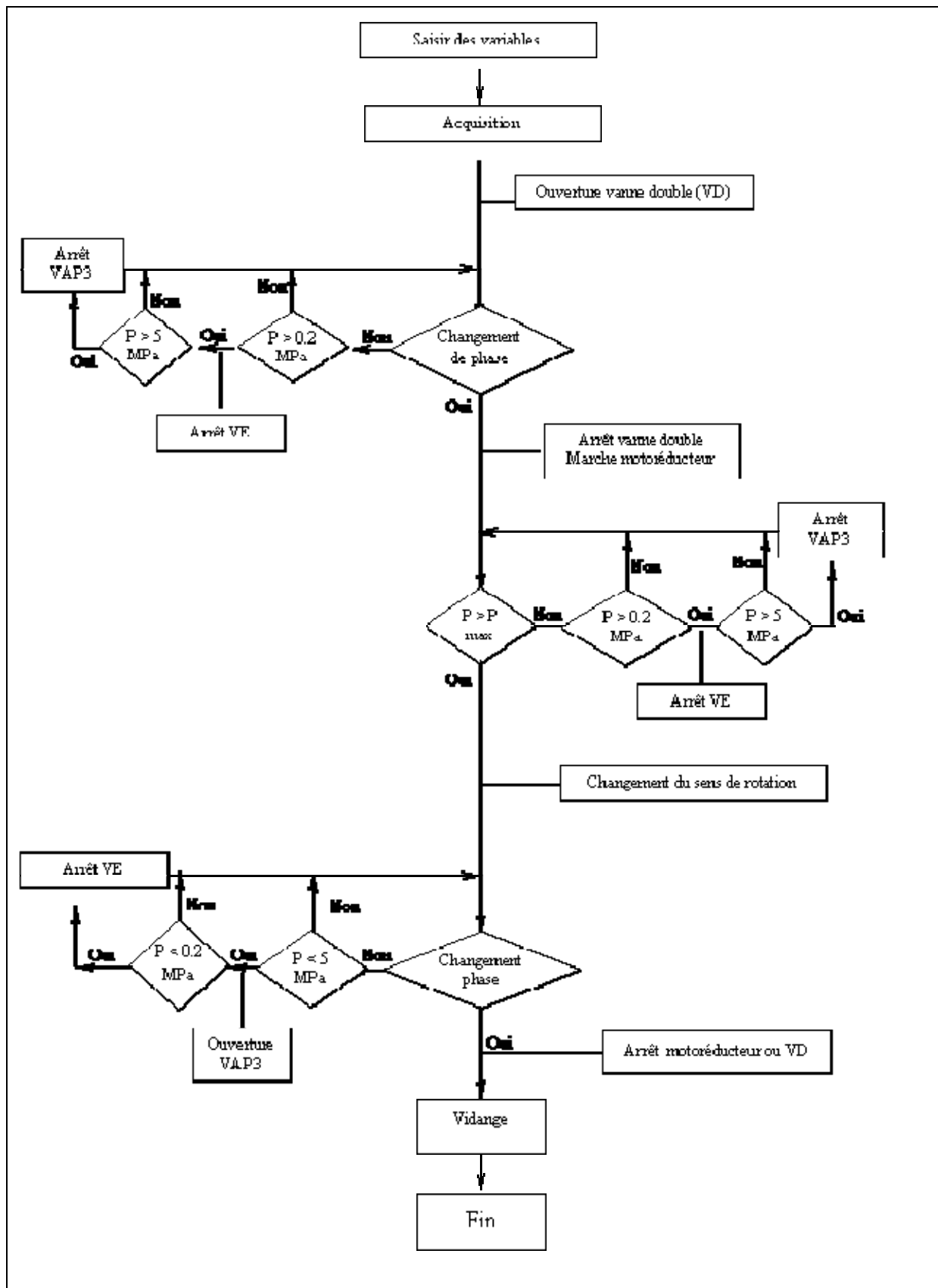


Figure 63. Organigramme du programme de pilotage.

*Les électrovannes* : elles sont chargés du pilotage des vannes pneumatiques, donc elles n'ont pas besoin de supporter de hautes pressions (pressions supportées jusqu'à 2 MPa).

L'ouverture et la fermeture des vannes s'effectuent en cliquant sur le symbole de la vanne. La couleur rouge indique l'état fermé de la vanne, et la couleur verte indique son état d'ouverture.

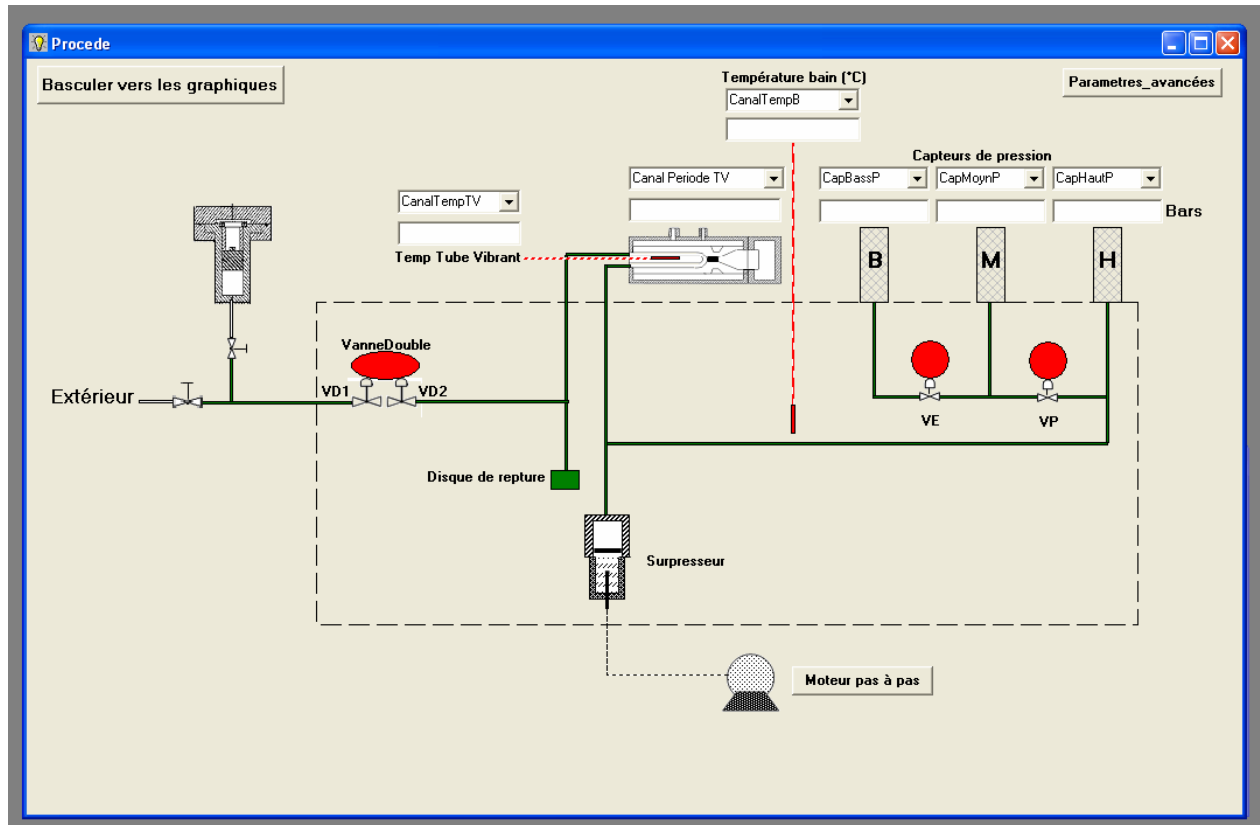


Figure 64. L'interface du programme de pilotage.

**Les grandeurs mesurées** : il s'agit des valeurs lues des pressions, températures et périodes de vibration du tube vibrant. Elles sont affichées en temps réel sur les symboles des capteurs dans l'interface.

**Les alarmes** : elles sont envoyées par des messages écrits accompagnés par des sons. Elles sont configurées, avec les autres valeurs de configuration, à partir de la liste des paramètres avancés en introduisant la gamme de travail de chaque vanne et capteur (Figure 65).



**Parametre\_avancées**

**Valeurs Maximales des Capteurs de Pression**

Capteur Basse Pression (B)	2	Bars
Capteur Pression Moyenne (M)	50	Bars
Capteur Haute Pression (H)	400	Bars

**Parametres des vannes de protection**

Vanne	Voie_Communication	Pression_Fermeture
VE(Electronique)	01	2 Bars
VP(Pneumatique)	02	50 Bars

**Parametres de Vanne Double (Vannes de Regulation)**

Vanne	Voie_Communication	Temps_Ouverture (ms)
VD1	03	10
VD2	04	10

Temps Entre Fermeture VD1 et Ouverture VD2 (ms) 500

**Ports de Communication**

Automate Contrôleur des Vannes (ex. COM1)	COM1
Moteur Pas à Pas (ex. COM2)	COM2

**Appliquer**

Figure 65. Les paramètres de configurations des alarmes et des communications avec les vannes.

**Le surpresseur** : il contrôle la pression dans le circuit à l'état liquide du fluide. Le contrôle s'effectue par l'action du motoréducteur pas à pas dont nous pouvons choisir le sens de rotation, et en conséquence l'avance et le recul de la tige dans le surpresseur. Nous avons de plus la possibilité de modifier la vitesse du motoréducteur. Le motoréducteur est équipé d'un arrêt de fin de course.

### ***Le programme d'étalonnage :***

Ce programme sert à contrôler la procédure d'étalonnage des sondes de température.

L'organigramme de cette fonction est présenté dans la Figure 66. Il est composé de deux parties principales:

Partie 1: la saisie des valeurs initiales (la température maximale, la température minimale, le pas, le nom de répertoire contenant les fichiers de résultats), le type d'étalonnage (gamme de température, température fixe), le temps de stabilisation et l'écart type<sup>8</sup> de stabilisation ;

Partie 2: le démarrage de la régulation : envoyer les commandes, et démarrer les mesures. Au démarrage de mesures on commence à examiner la stabilisation de système chaque cinq secondes;

- les calculs lors la stabilisation (les moyennes des valeurs des sondes et ses écarts types, l'ajustement pour chaque sonde, et les valeurs calculées des températures lues).
- le résultat après chaque stabilisation (les valeurs lues pour chaque sonde, les résultats des équations d'ajustement, affichage graphique et enregistrement dans des fichiers);
- le résultat final (un rapport enregistré dans un document Word contenant pour chaque sonde: les valeurs moyennes à chaque point de stabilisation avec l'écart type, les coefficients d'étalonnage et le graphique de l'écart type,  $T_{\text{cal}} - T_{\text{vraie}} = f(T_{\text{vraie}})$ ).

L'interface du programme a été faite pour répondre aux besoins des opérateurs, Figure 67.

L'opérateur peut saisir au début du programme, et en cours du programme, les éléments suivants:

- le répertoire où il souhaite enregistrer les fichiers du résultat;
- le type de travail : gamme de température ou une température fixe;
- la température maximale et minimale de la gamme souhaitée, ou la température souhaitée (le cas où on cherche un seul point de stabilisation) ;
- le pas entre les paliers de température;
- la manière d'attente de la température souhaitée, (montant, descendant, montant et descendant);
- le temps de stabilisation souhaité;
- l'écart type pour chaque palier de température.

---

<sup>8</sup> L'écart type d'une variable discrète composée de **n** observations est la racine carrée positive des variances,  $S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n}}$

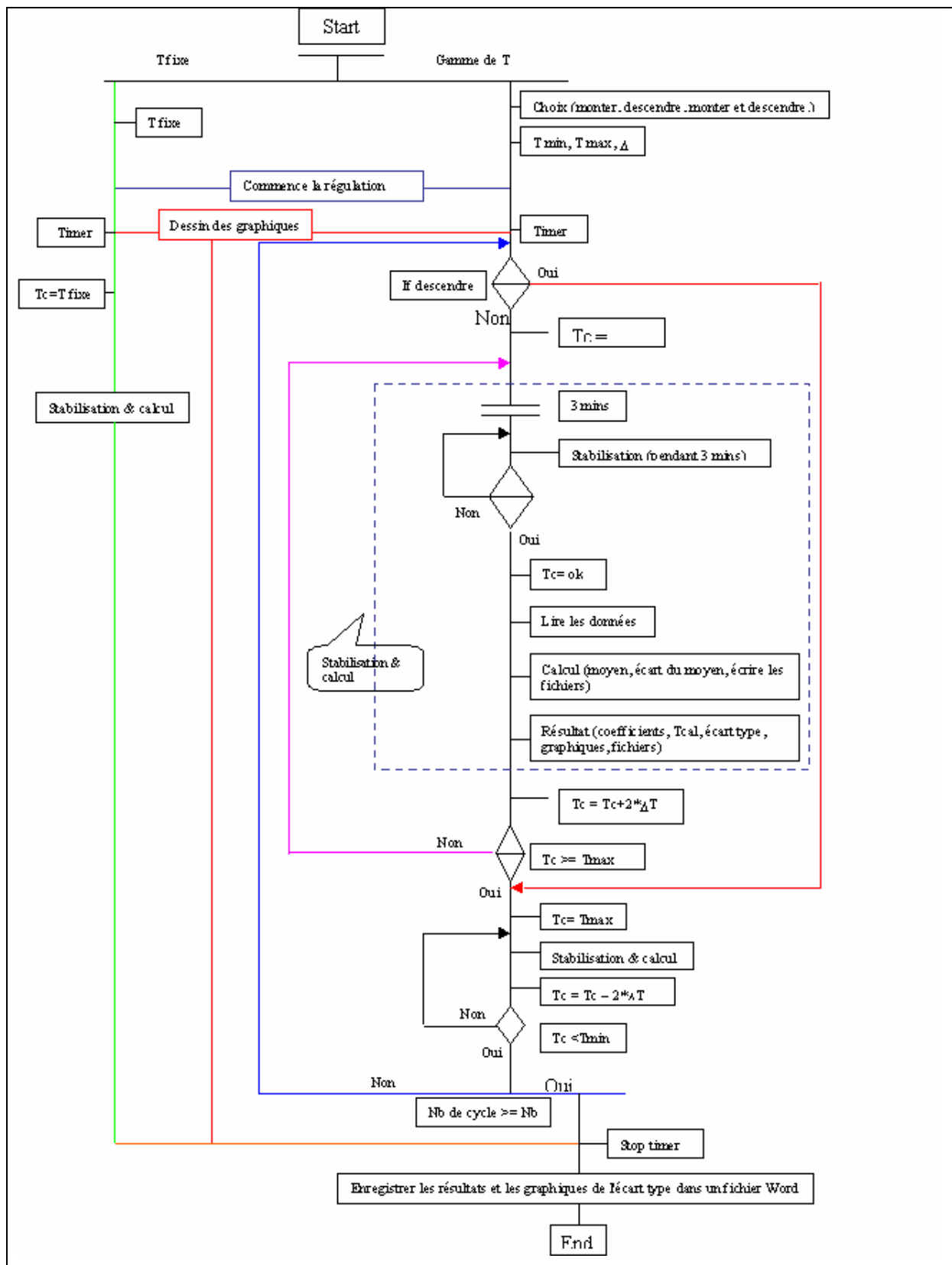


Figure 66. L'organigramme du programme d'étalonnage des sondes de température.

Le résultat est présenté de deux manières:

1- Le résultat instantané :

- le graphique du changement de la température avec le temps pour chaque sonde ;
- le graphique de l'écart type de chaque sonde avec la température mesurée de la sonde d'étalon, cet écart est de deux types : pour une équation du premier et du deuxième degré ;
- chaque palier atteint ;
- un fichier contient la température de chaque sonde, et la valeur de la résistance de la sonde d'étalon ;
- un fichier contient le moyen et l'écart type de chaque sonde sur chaque palier.

2- Un rapport final au format Word contient, pour chaque sonde, les paramètres des équations de lissage des premier et deuxième degrés, et la moyenne sur chaque palier et aussi l'écart type entre la température vraie (mesurée d'après la sonde d'étalon) et la température calculée, et un graphique qui dessine la relation  $T_{cal} - T_{vraie} = f(T_{vraie})$ .

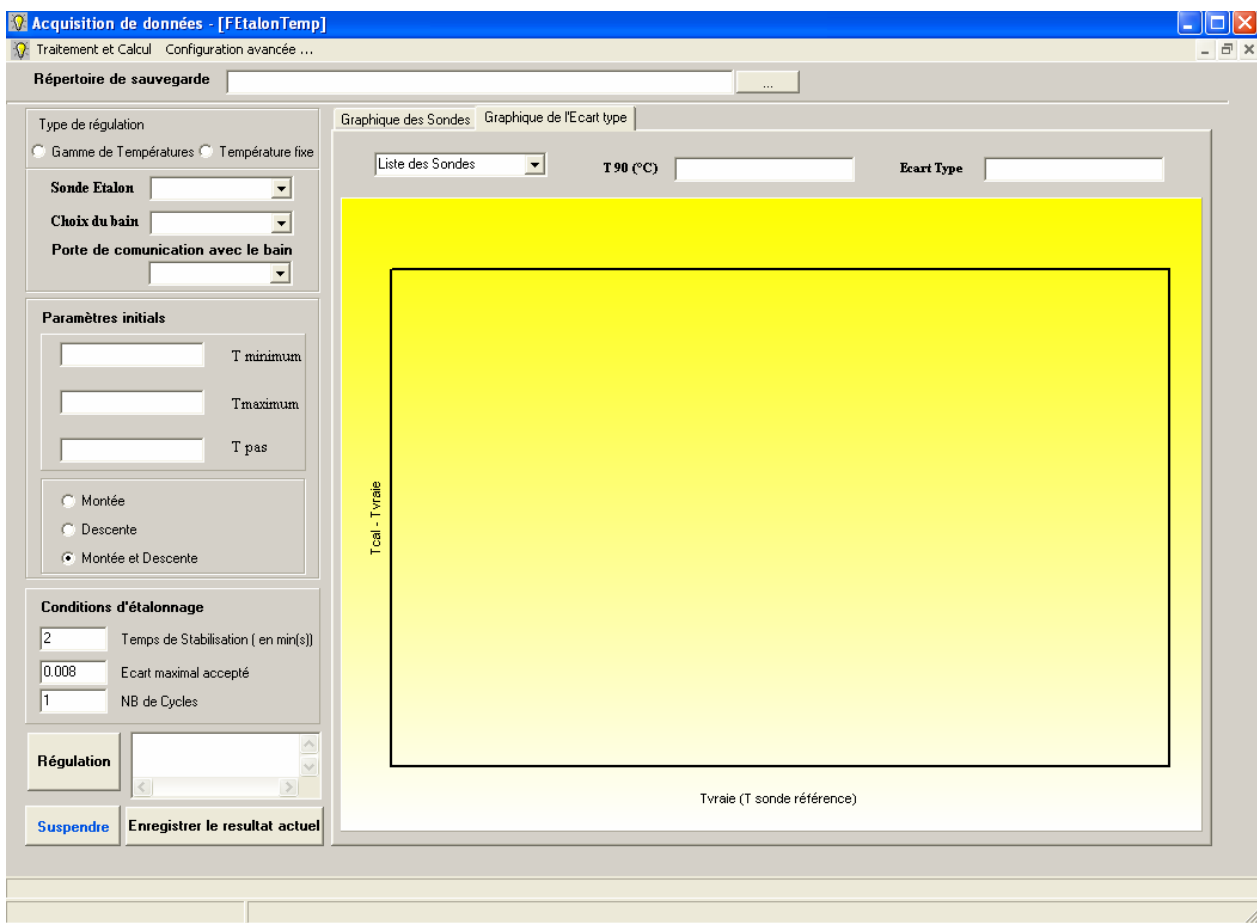


Figure 67. L'interface du programme d'étalonnage des sondes de température.



## Annexe 3

### Méthode d'étalonnage des sondes de température

On étalonne les sondes de températures en utilisant une sonde de platine de référence, cette sonde de référence est étalonnée par un organisme habilité (Laboratoire National d'Essai – LNE).

Les mesures de la température de la sonde étalon consistent à relever la valeur de sa résistance  $R(T90)$ . Chacun des relevés de résistance du thermomètre est rapporté à des mesures de résistance au point triple de l'eau (273.16 K) définissant ainsi un rapport sans dimension appelé résistance réduite et noté  $W(T90)$  :

$$W(T90) = R(T90)/R(273,16K)$$

Pour obtenir la température vraie de la sonde de référence, on distingue deux domaines de température:

1- un domaine allant de 273.15 K à 692.677 K, on utilise les relations suivantes:

$$W(T90) - W_r(T90) = a [W(T90)-1] + b [W(T90)-1]^2$$

Où a, b sont des coefficients fournis avec le certificat de la sonde étalon utilisée, dans notre cas  $a = -2,2157E-04$  et  $b = -1,3748E-05$ ;

$W_r(T90)$  est la fonction de référence définie par la relation:

$$W_r(T90) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left( \frac{T90 / K - 754,15}{481} \right)^i$$

Cette relation est équivalente à la relation inverse:

$$T90 / K - 273,15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left( \frac{W_r(T90) - 2,64}{1,64} \right)^i$$

2- pour un domaine allant de 13,8033 K à 273,16 K les relations sont les suivantes:

$$W(T90) - W_r(T90) = a [W(T90)-1] + b [W(T90)-1] \ln W(T90)$$

Avec:  $a = - 2,0800E-04$  &  $b = - 6,1911E-06$

$$\ln[Wr(T90)] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left( \frac{\ln(T90 / 273,16K) + 1,5}{1,5} \right)^i$$

L'inverse de cette relation est :

$$T90 / 273,16K = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left( \frac{Wr(T90)^{1/6} - 0,65}{0,35} \right)^i$$

les constantes  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$ , sont fournis par l'organisme habilité

Après avoir calculé la température vraie de la sonde de référence, on fait l'ajustement du premier et second degré entre les sondes à étalonner et la sonde étalon.

Pour cela il faut effectuer, pour chaque sonde, les étapes suivantes:

- Effectuer une régression ( $T90 = f(T_{lue}, T_{lue}^2)$  &  $T90 = f(T_{lue})$ ) pour déterminer les coefficients d'ajustement;
- Calculer T à partir de la régression :  $T_{cal} = a(T_{lue}^2) + b(T_{lue}) + c$  &  $T_{cal} = a(T_{lue}) + b$ ;
- Tracer les écarts ( $T90 - T$  calculée) en fonction de T90.

L'étalonnage consiste alors en la réalisation d'ajustement du premier ou second degré entre les valeurs lues des sondes et les valeurs vraies correspondantes données par la sonde étalon.

## Annexe 4

### Méthode d'étalonnage des capteurs de pression

#### *Etalon numérique:*

L'appareil d'étalon numérique pour les basses pressions est commercialisé par la société Desgranges et Huot. La pression estimée du gaz est affichée numériquement en "points". Cette indication en points peut se convertir en bar à l'aide d'un coefficient "Pression/Masse". Ce coefficient ( $KN_{20} \approx 1 \text{ bar/kg}$ ) est donné avec précision à une température de mesure de 293.15 K.

La conversion de  $KN_{20}$  en un coefficient « pression/Point », noté  $B_{20}$ , prend en compte une valeur de référence  $NK$  (100000 Pts/kg) pour une pesanteur normale  $g_n = 9.80665 \text{ m.s}^{-2}$ . Il faut alors corriger cette valeur par la pesanteur locale  $g_c$  estimée à  $9.806 \text{ m.s}^{-2}$  :

$$B_{20} = \frac{KN_{20} \cdot g_c}{N_k \cdot g_n}$$

Dans le cas où la température ambiante lors de l'étalonnage des capteurs de pression est différente de  $20^\circ\text{C}$ , il faut appliquer un facteur de correction qui prend en compte la dilatation linéique des matériaux qui composent les parties sensibles de l'appareil (piston et cylindre).

Ces coefficients de dilatation ( $\alpha_p$  et  $\alpha_c$ ) sont fournis par l'organisme habilité :

$$B(t) = B_{20} * (1 - (\alpha_p + \alpha_c) \cdot (t - 20))$$

Avec  $\alpha_p + \alpha_c = 9.00 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

$B_{20}$  en bar/point

$t$  en  $^\circ\text{C}$

en outre, la température est mesurée à l'aide d'une sonde à résistance de platine qui transmet une valeur de résistance  $R_{lue}$  dont la conversion en  $^\circ\text{C}$  nécessite une valeur de référence  $R_0$  définie par l'organisme habilité :

$$t = \frac{R_{lue} - R_0}{0.3896}$$

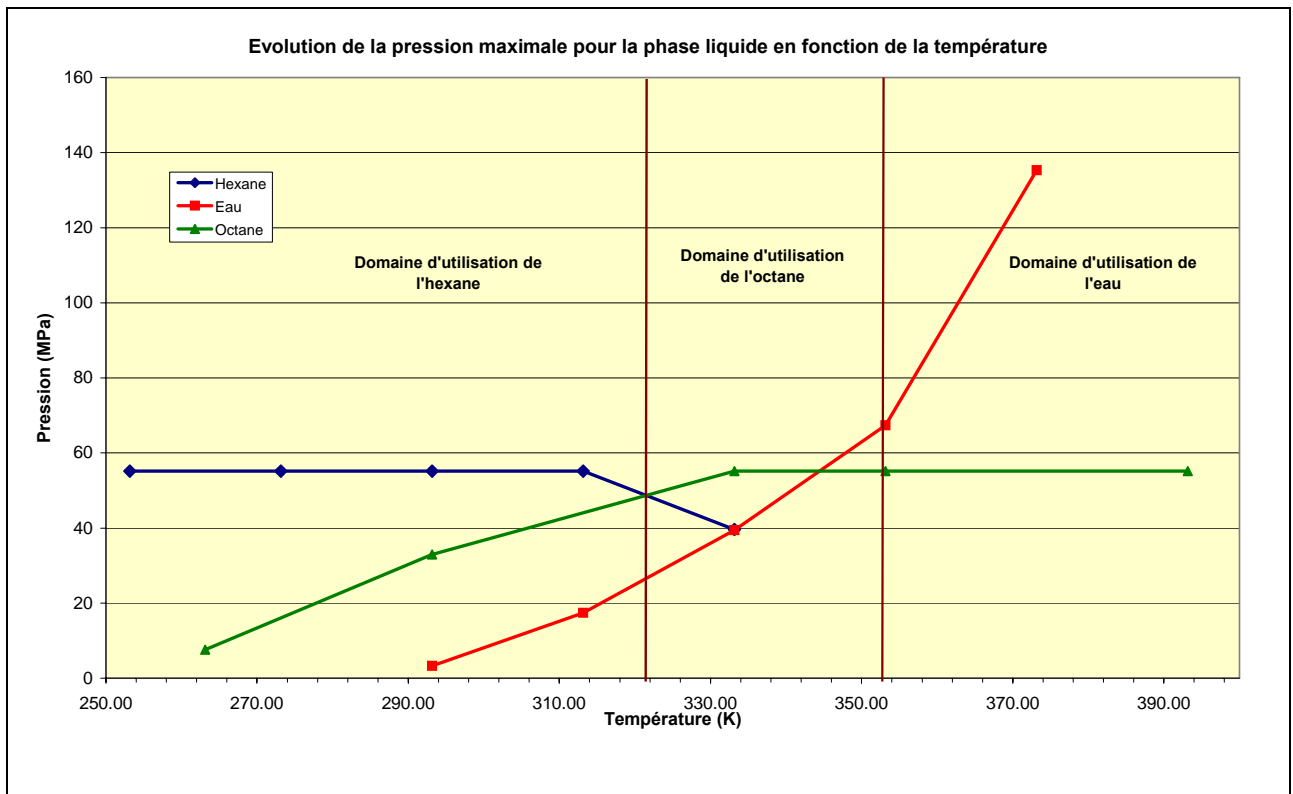


Enfin, à la pression obtenue par l'application des relations précédentes, le vide résiduel estimé par l'appareil, doit être ajoutée. Ainsi, la relation finale d'estimation de la pression vraie a la forme suivante :

$$P_{\text{vraie}} = B(t).N + V_r$$

## Annexe 5

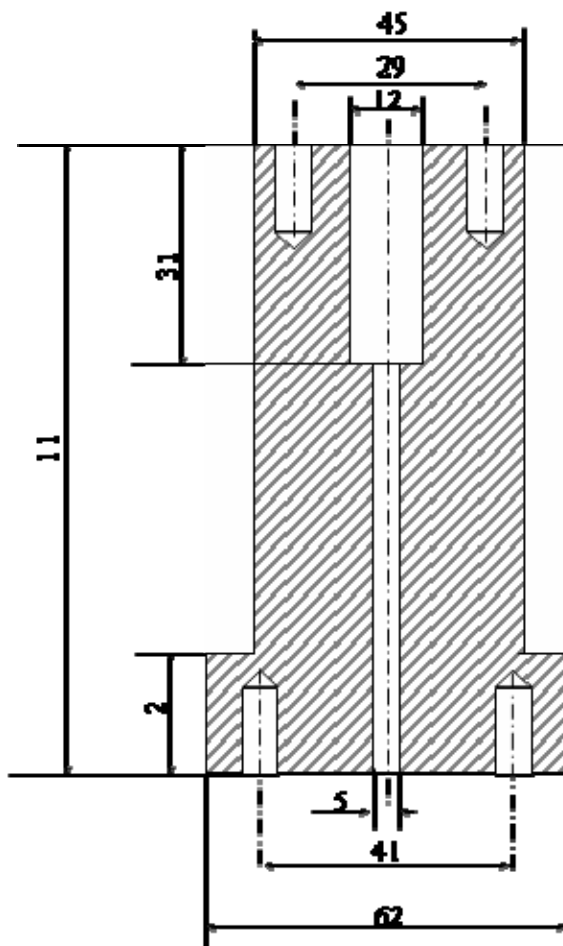
### La gamme des trois fluides de pressurisation utilisés dans la cellule de surpresseur.



## Annexe 6

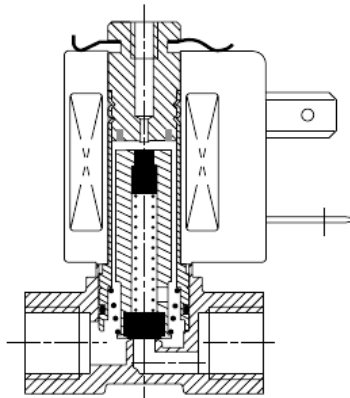
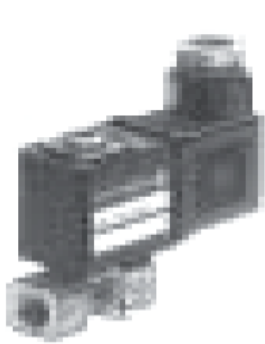
### Schéma de la cellule de surpresseur

Dimensions de la presse volumétrique de pressurisation (mm):



## Annexe 7

### Les vannes automatiques utilisées dans l'installation.



L'électrovanne



La vanne pneumatique

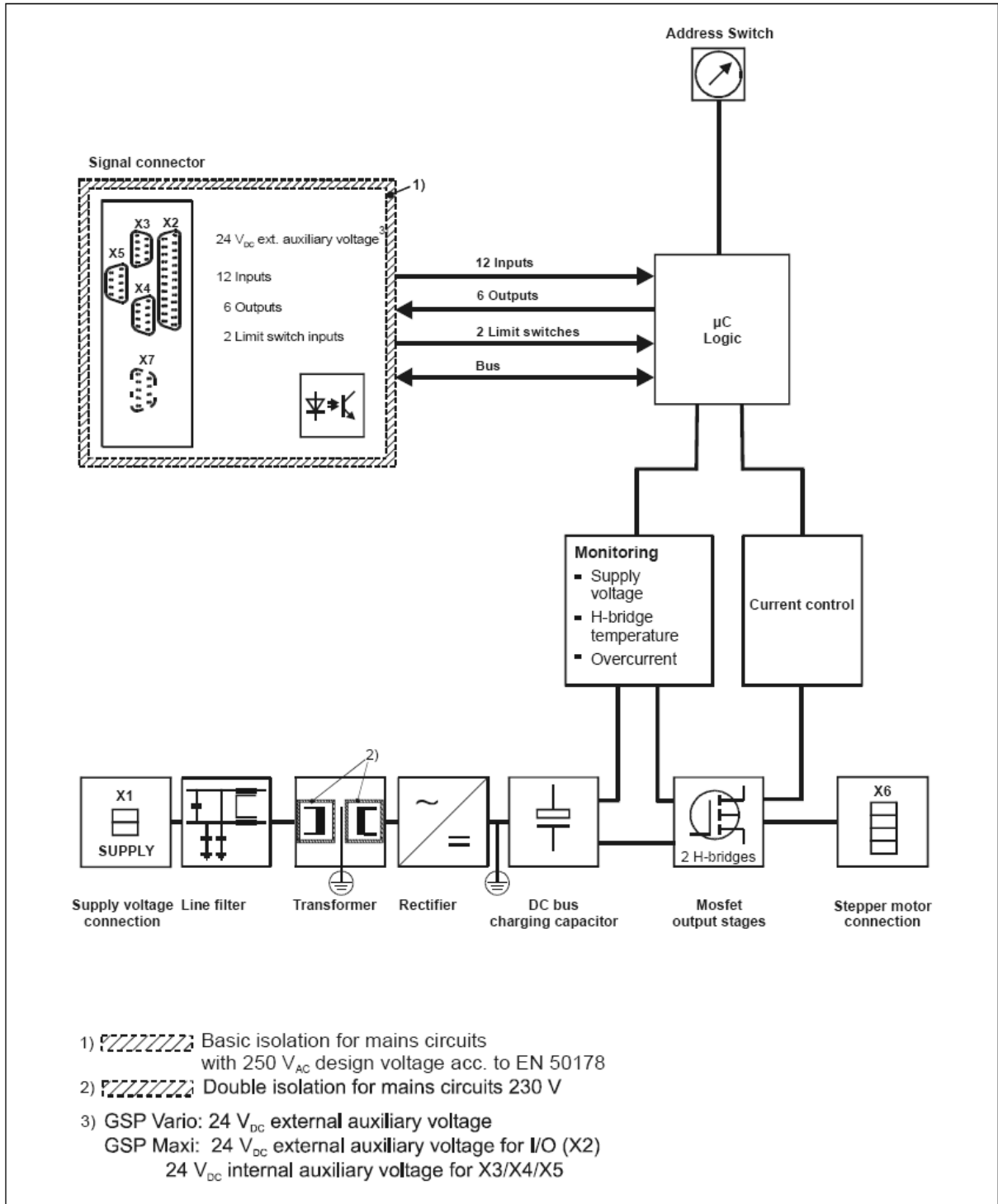


## Annexe 8

### Caractéristiques du motoréducteur

#### Caractéristiques du GSP

Technical Data	
<b>Supply voltage</b> [ $V_{AC}$ ]	230 $V_{AC} \pm 10\%$ 50-60 Hz (for GSP VARIO: Option 115 $V_{AC}$ )
	Fuse for GSP VARIO: T 2.5 A (230 $V_{AC}$ ), T 5 A (115 $V_{AC}$ ) for GSP MAXI: T 6.3 A
	Disturbance filter (EMI filter) integrated
<b>Stepper motor</b>	2-phase-stepper-motors with 4-, 6- or 8-lead wiring scheme Winding inductance per phase: min. 0.5 mH GSP VARIO up to 9 $A_{Peak}$ phase current GSP MAXI up to 17 $A_{Peak}$ phase current
<b>Step resolution</b>	The step resolution is adapted dynamically to the motor speed: Full step, Half step, 1/4 step, 1/8 step
<b>Phase currents</b>	Run current, stop current and boost current can be set by software in 16 increments. Programmable values: 0.2 to 6.3 $A_{eff}$ (GSP VARIO) Programmable values: 0.8 to 11.9 $A_{eff}$ (GSP MAXI) <b>Select phase currents fitting to the motor !</b> Factory setting: GSP 92-70: run current 1.6 A, stop current 0.8 A, Boost deactiv. GSP 72-70: run current 1.2 A, stop current 0.6 A, Boost deactiv. GSP 52-70: run current 0.8 A, stop current 0.4 A, Boost deactiv. GSP MAXI: run current 3.2 A, stop current 1.6 A, Boost deactiv.
<b>Perm. motor cable length</b>	Depending on the current setting and winding resistance, (chap. 5.2)
<b>Motor cable cross section</b>	Recommended 1 mm <sup>2</sup> for GSP VARIO and 2 mm <sup>2</sup> for GSP MAXI. Depending on peak current and cable length a smaller cross section may be acceptable. Refer to chapter 6 for details.
<b>Mounting</b>	Wall mounting
<b>Minimum distances</b>	Minimum horizontal distance to other devices: 30 mm Minimum vertical free over or under the GSP: 100 mm Required space for cabling and connectors: about 30 mm
<b>Perm. ambient temperatures</b>	Operation: 0 to +40 °C Storage: -25 to +55 °C Transport: -25 to +70 °C



## Annexe 9

### Le calcul d'incertitude de la fraction molaire en CO<sub>2</sub> :

La fraction molaire ( $x_1$ ) en CO<sub>2</sub> dans le mélange (dioxyde de carbone (1) + isopropanol(2)) est donnée par l'équation suivante :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Selon les théorèmes de calcul des erreurs, on a :

$$D(x_1) \leq \left| \frac{\partial x_1}{\partial n_1} \cdot D(n_1) \right| + \left| \frac{\partial x_1}{\partial n_2} \cdot D(n_2) \right|$$

Ainsi :

$$D(n_i) \leq n_i \cdot |d(m_i)| = \frac{m_i}{M_i} \cdot \frac{D(m_i)}{m_i} = \frac{D(m_i)}{M_i}$$

Et :

$$\frac{\partial x_1}{\partial n_1} = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2}, \quad \frac{\partial x_1}{\partial n_2} = \frac{-n_1}{(n_1 + n_2)^2}$$

Donc l'incertitude sur la fraction molaire ( $D(x_1)$ ) peut être calculée comme suit :

$$D(x_1) = \left| \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \cdot \frac{D(m_1)}{M_1} \right| + \left| \frac{-n_1}{(n_1 + n_2)^2} \cdot \frac{D(m_2)}{M_2} \right|$$

où :

$D(x_i)$  l'incertitude sur la fraction molaire ;

$m_i$  est la masse en g du composant  $i$  ;

$M_i$  la masse molaire du composant  $i$  en  $\text{g.mole}^{-1}$  (44.001, 60.096 pour le  $\text{CO}_2$  et IPA respectivement);

$D(m_i)$  l'incertitude sur la masse pesée du composant  $i$  (0.001g).



## Annexe 10

### Propriétés des fluides utilisés dans les mesures

Composant	Formule	N° CAS	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (MPa)	V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	124-38-9	44.0098	304.21	7.3829955	9.4E-5
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	67-63-0	60.0959	508.3	60.0959	0.00022
R134a	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	811-97-2	102.031	374.3	4.0640039	0.000201
Méthane	CH <sub>4</sub>	74-82-8	16.0428	190.564	4.5989999	9.86E-5

Tableau 27. Propriétés des fluides utilisés dans ce travail (source Component plus (103)).

# Annexe 11

## Données expérimentales

- Masses volumiques, volumes molaires et volumes molaires d'excès du mélange : dioxyde de carbone (1) + isopropanol (2) aux diverses compositions et températures étudiées.

$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$
x <sub>1</sub> =0.13896 ; T=308.11 K				x <sub>1</sub> =0.13896 ; T=313.09 K				x <sub>1</sub> =0.13896 ; T=323.05 K			
1.814	786.2	73.59	-173.49	2.502	781.7	74.02	-122.09	2.995	771.3	75.02	-103.17
2.252	786.8	73.54	-135.12	3.002	782.3	73.96	-97.80	3.503	771.9	74.96	-84.92
3.003	787.7	73.46	-95.16	3.513	782.9	73.90	-80.04	4.003	772.6	74.89	-71.44
3.206	787.9	73.43	-87.54	4.008	783.5	73.85	-67.04	4.494	773.2	74.83	-61.09
3.427	788.2	73.41	-80.23	4.501	784.1	73.79	-56.85	5.074	773.9	74.76	-51.34
3.607	788.4	73.39	-74.94	5.001	784.7	73.74	-48.46	5.511	774.5	74.71	-45.31
4.089	788.9	73.34	-62.96	5.497	785.3	73.68	-41.53	6.033	775.2	74.64	-39.19
5.013	789.9	73.25	-46.12	6.023	785.9	73.62	-35.30	7.021	776.4	74.53	-29.91
5.503	790.5	73.19	-39.27	6.504	786.5	73.57	-30.32	7.514	777.1	74.46	-26.10
6.019	791.0	73.15	-33.04	7.026	787.1	73.51	-25.48	8.002	777.6	74.40	-22.70
6.518	791.7	73.08	-27.69	7.489	787.6	73.47	-21.50	8.527	778.3	74.35	-19.39
7.009	792.2	73.04	-22.76	7.998	788.2	73.41	-17.25	9.033	778.8	74.29	-16.49
7.512	792.7	72.99	-17.57	8.509	788.8	73.35	-12.91	9.519	779.4	74.24	-13.98
8.016	793.3	72.94	-10.52	8.995	789.3	73.31	-9.41				
8.530	793.9	72.88	-7.18	9.503	789.8	73.26	-7.60				
8.990	794.3	72.84	-6.31								
9.498	794.8	72.80	-5.75								
$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$
x <sub>1</sub> =0.13896 ; T=332.99 K				x <sub>1</sub> =0.13896 ; T=347.95 K				x <sub>1</sub> =0.20034 ; T=308.11 K			
2.861	759.8	76.15	-114.11	3.317	742.5	77.92	-102.21	3.514	792.7	71.74	-110.50
3.000	760.0	76.13	-107.86	3.516	742.7	77.90	-95.34	4.006	793.4	71.68	-92.09
3.297	760.4	76.09	-96.25	4.002	743.5	77.82	-81.41	4.510	794.0	71.62	-77.18
3.495	760.7	76.06	-89.63	4.464	744.3	77.73	-70.99	5.028	794.7	71.57	-64.78
4.008	761.5	75.98	-75.44	5.008	745.1	77.65	-61.17	5.504	795.3	71.51	-55.21
4.509	762.2	75.91	-64.65	5.502	745.9	77.57	-53.93	6.006	795.9	71.46	-46.45
5.030	762.8	75.85	-55.68	6.011	746.7	77.49	-47.71	6.517	796.5	71.40	-38.54
6.502	764.9	75.64	-38.00	6.501	747.5	77.41	-42.65	7.029	797.2	71.34	-31.12
7.005	765.6	75.57	-33.61	7.037	748.3	77.32	-37.91	7.516	797.7	71.29	-23.86
7.501	766.3	75.51	-29.83	7.523	749.1	77.24	-34.19	8.001	798.3	71.24	-14.13
8.010	766.9	75.45	-26.41	8.023	749.8	77.16	-30.85	8.511	798.9	71.19	-9.00
8.521	767.6	75.38	-23.37	8.497	750.5	77.09	-28.04	9.019	799.5	71.13	-7.61
9.040	768.3	75.31	-20.63	8.993	751.3	77.02	-25.42	10.003	800.7	71.03	-6.32
9.511	768.8	75.26	-18.39	9.568	752.1	76.93	-22.75	10.047	800.8	71.02	-6.29
9.974	769.5	75.19	-16.43	10.032	752.8	76.86	-20.83				
$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$
x <sub>1</sub> =0.20034 ; T=313.10 K				x <sub>1</sub> =0.20034 ; T=323.07 K				x <sub>1</sub> =0.20034 ; T=333.05 K			
3.601	786.8	72.28	-110.26	4.004	775.4	73.34	-101.54	4.210	763.4	74.50	-100.55
4.007	787.4	72.22	-95.28	4.307	775.8	73.30	-91.92	4.492	763.8	74.46	-92.18
4.523	788.1	72.17	-79.95	4.497	776.1	73.28	-86.54	4.799	764.3	74.41	-84.18
5.069	788.7	72.11	-66.97	4.802	776.6	73.23	-78.76	5.001	764.6	74.38	-79.44

5.497	789.3	72.05	-58.46	5.014	776.9	73.21	-73.88	5.470	765.3	74.31	-69.77
6.027	790.0	71.99	-49.40	5.510	777.5	73.14	-63.89	5.996	766.1	74.23	-60.68
6.504	790.7	71.93	-42.29	6.029	778.3	73.07	-55.12	6.511	766.9	74.15	-53.15
7.010	791.3	71.87	-35.50	6.513	779.0	73.00	-48.10	7.008	767.7	74.08	-46.90
7.494	791.9	71.81	-29.50	7.000	779.7	72.94	-41.92	7.519	768.4	74.01	-41.30
7.989	792.6	71.75	-23.55	7.519	780.5	72.87	-36.11	8.008	769.2	73.93	-36.57
8.557	793.2	71.70	-16.59	8.013	781.1	72.81	-31.15	8.503	769.9	73.87	-32.32
9.017	793.8	71.65	-11.95	8.543	781.8	72.74	-26.34	9.019	770.6	73.80	-28.35
9.636	794.6	71.57	-9.10	9.139	782.5	72.67	-21.48	9.506	771.3	73.73	-25.02
				9.497	783.0	72.63	-18.86	9.994	772.1	73.66	-22.04
				10.068	783.8	72.56	-15.22				
$P$	$\rho$	$v_m$	$v^E$	$P$	$\rho$	$v_m$	$v^E$	$P$	$\rho$	$v_m$	$v^E$
MPa	$kg.m^{-3}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$	MPa	$kg.m^{-3}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$	MPa	$kg.m^{-3}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$
$x_1=0.20034 ; T=347.97 K$				$x_1=0.42481 ; T=308.12 K$				$x_1=0.42481 ; T=313.10 K$			
4.999	745.6	76.28	-86.80	4.679	807.5	65.96	-150.54	5.511	800.6	66.52	-119.38
5.302	746.1	76.23	-80.13	5.038	808.2	65.90	-132.93	5.614	800.9	66.50	-115.44
5.533	746.5	76.18	-75.56	5.326	808.8	65.85	-120.33	5.812	801.4	66.46	-108.15
6.025	747.4	76.09	-66.96	5.517	809.2	65.81	-112.59	6.012	801.7	66.43	-101.21
6.609	748.4	75.99	-58.41	6.029	810.3	65.72	-93.77	6.200	802.1	66.40	-95.04
7.005	749.2	75.91	-53.43	6.505	811.3	65.64	-78.14	6.395	802.6	66.36	-88.93
7.508	750.1	75.82	-47.86	6.515	811.4	65.64	-77.82	6.602	803.1	66.32	-82.74
8.010	751.0	75.73	-42.99	6.714	811.8	65.60	-71.64	6.803	803.5	66.28	-76.98
8.501	751.7	75.66	-38.78	7.035	812.4	65.56	-61.85	7.055	804.1	66.24	-70.07
8.915	752.4	75.59	-35.62	7.207	812.8	65.53	-56.56	7.208	804.3	66.22	-65.97
9.581	753.5	75.47	-31.12	7.501	813.4	65.48	-47.17	7.409	804.8	66.18	-60.71
9.706	753.7	75.45	-30.35	7.700	813.8	65.44	-39.98	7.611	805.2	66.14	-55.53
10.014	754.2	75.40	-28.53	8.024	814.4	65.40	-24.84	7.802	805.7	66.10	-50.67
				8.606	815.6	65.30	-14.38	7.998	806.1	66.07	-45.67
				8.802	816.0	65.27	-13.18	8.201	806.5	66.04	-40.45
				9.002	816.4	65.24	-12.24	8.597	807.3	65.97	-30.13
				9.529	817.3	65.16	-10.51	8.797	807.6	65.94	-25.40
				9.898	818.0	65.10	-9.65	9.024	808.1	65.91	-21.24
								9.602	809.3	65.81	-15.47
								10.055	810.1	65.75	-13.16
$P$	$\rho$	$v_m$	$v^E$	$P$	$\rho$	$v_m$	$v^E$	$P$	$\rho$	$v_m$	$v^E$
MPa	$kg.m^{-3}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$	MPa	$kg.m^{-3}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$	MPa	$kg.m^{-3}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$
$x_1=0.42481 ; T=323.03 K$				$x_1=0.42481 ; T=333.02 K$				$x_1=0.42481 ; T=347.93 K$			
6.842	786.9	67.68	-88.66	7.301	770.1	69.16	-87.87	7.801	744.8	71.51	-90.19
7.010	787.3	67.65	-84.36	7.408	770.5	69.13	-85.45	7.908	745.1	71.47	-88.06
7.302	788.1	67.58	-77.25	7.506	770.6	69.11	-83.29	7.999	745.5	71.44	-86.29
7.530	788.6	67.53	-72.04	7.613	771.0	69.08	-81.00	8.130	745.9	71.40	-83.81
8.004	789.7	67.44	-61.97	7.806	771.4	69.04	-77.00	8.239	746.2	71.37	-81.81
8.302	790.4	67.38	-56.13	8.005	772.0	68.99	-73.08	8.408	746.8	71.31	-78.80
8.401	790.6	67.36	-54.24	8.209	772.6	68.94	-69.23	8.501	747.2	71.28	-77.21
8.500	790.8	67.35	-52.40	8.394	773.2	68.88	-65.91	8.600	747.4	71.25	-75.56
8.603	791.2	67.32	-50.52	8.802	774.1	68.80	-59.06	8.712	747.8	71.22	-73.71
8.710	791.4	67.30	-48.60	8.916	774.5	68.77	-57.25	8.801	748.2	71.19	-72.30
8.821	791.7	67.27	-46.66	9.000	774.7	68.75	-55.93	8.890	748.4	71.16	-70.91
9.000	792.1	67.24	-43.60	9.100	775.0	68.72	-54.42	9.033	748.8	71.12	-68.73
9.209	792.5	67.20	-40.19	9.205	775.3	68.69	-52.86	9.105	749.1	71.10	-67.67
9.309	792.8	67.18	-38.60	9.304	775.6	68.67	-51.42	9.244	749.4	71.06	-65.65
9.401	793.1	67.16	-37.18	9.410	775.8	68.65	-49.92	9.410	750.0	71.01	-63.32
9.502	793.3	67.14	-35.66	9.506	776.1	68.63	-48.59	9.501	750.2	70.99	-62.07
9.601	793.4	67.12	-34.21	9.607	776.4	68.60	-47.23	9.608	750.7	70.95	-60.66
9.728	793.7	67.10	-32.43	9.809	776.8	68.56	-44.58				

$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$
$x_1=0.60861$ ; T=308.11 K				$x_1=0.60861$ ; T=313.12 K				$x_1=0.60861$ ; T=323.05 K			
6.002	812.2	61.93	-133.22	6.801	802.8	62.66	-107.85	7.506	779.7	64.52	-101.05
6.221	813.0	61.87	-122.60	7.000	803.5	62.60	-99.99	7.703	780.7	64.43	-94.87
6.400	813.7	61.82	-114.27	7.203	804.4	62.53	-92.22	7.803	781.1	64.39	-91.83
6.606	814.5	61.76	-105.00	7.402	805.2	62.47	-84.80	7.910	781.7	64.35	-88.66
6.807	815.2	61.70	-96.15	7.602	806.0	62.41	-77.47	8.009	782.2	64.31	-85.77
7.019	815.9	61.65	-86.89	7.804	806.8	62.34	-70.10	8.208	783.1	64.23	-80.14
7.203	816.7	61.59	-78.85	8.010	807.7	62.28	-62.62	8.404	784.1	64.15	-74.80
7.401	817.4	61.53	-69.94	8.197	808.3	62.23	-55.73	8.607	785.0	64.08	-69.48
7.607	818.3	61.47	-59.92	8.400	809.1	62.17	-48.19	8.800	785.8	64.01	-64.60
7.804	818.9	61.42	-48.86	8.602	809.8	62.12	-40.67	9.004	786.7	63.94	-59.63
8.005	819.7	61.36	-34.63	8.812	810.5	62.06	-33.62	9.301	788.0	63.83	-52.79
8.209	820.4	61.31	-24.93	9.000	811.3	62.00	-28.66	9.501	788.9	63.76	-48.44
8.600	821.7	61.21	-18.41	9.213	812.0	61.95	-24.59	9.702	789.8	63.69	-44.31
8.810	822.4	61.16	-16.58	9.392	812.6	61.90	-22.10	9.805	790.2	63.66	-42.30
9.000	823.1	61.11	-15.32	9.600	813.3	61.84	-19.90				
9.101	823.3	61.10	-14.74	9.802	814.0	61.79	-18.24				
9.200	823.8	61.06	-14.25	10.001	814.6	61.75	-16.90				
$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$
$x_1=0.60861$ ; T=333.02 K				$x_1=0.60861$ ; T=347.94 K				$x_1=0.79431$ ; T=308.11 K			
8.206	753.6	66.75	-74.47	9.809	716.0	70.25	-78.24	6.804	793.7	59.61	-122.12
8.305	754.3	66.68	-76.58	9.815	717.0	70.16	-78.22	7.001	795.6	59.47	-111.01
8.400	754.8	66.64	-78.89	9.822	718.1	70.04	-78.20	7.206	797.4	59.33	-99.40
8.504	755.5	66.58	-81.10	9.831	719.1	69.95	-78.13	7.400	799.2	59.20	-88.01
8.610	756.0	66.53	-83.42	9.840	719.7	69.89	-78.02	7.607	801.1	59.06	-74.93
8.701	756.6	66.48	-85.58	9.850	720.0	69.87	-77.87	7.810	803.0	58.92	-59.97
8.802	757.3	66.42	-88.12	9.861	720.0	69.86	-77.67	8.007	804.6	58.80	-41.85
8.900	757.9	66.37	-90.69	9.873	720.2	69.84	-77.47	8.197	806.2	58.68	-29.92
9.005	758.5	66.32	-93.09	9.885	720.2	69.84	-77.26	8.414	807.8	58.57	-24.01
9.103	759.0	66.27	-95.64	9.897	720.3	69.83	-77.05	8.618	809.6	58.44	-20.81
				9.910	720.4	69.82	-76.83	8.796	810.8	58.35	-18.84
				9.949	720.8	69.79	-76.18	9.017	812.5	58.23	-16.97
				10.004	721.1	69.75	-75.22	9.203	813.9	58.13	-15.73
				10.052	721.5	69.72	-74.42	9.400	815.3	58.03	-14.63
				10.104	721.9	69.68	-73.55	9.607	816.6	57.94	-13.64
				10.152	722.2	69.65	-72.76	9.807	818.0	57.84	-12.83
								9.902	818.6	57.80	-12.46
$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$
$x_1=0.79431$ ; T=313.08 K				$x_1=0.79431$ ; T=323.06 K				$x_1=0.79431$ ; T=332.97 K			
7.501	777.4	60.86	-101.95	8.503	742.6	63.71	-89.43	9.739	686.8	68.40	-76.09
7.601	778.5	60.77	-97.20	8.600	744.0	63.59	-86.19	9.804	689.2	68.21	-74.72
7.810	780.8	60.60	-87.33	8.704	745.3	63.48	-82.79	9.901	691.4	68.00	-72.65
8.013	783.0	60.42	-77.74	8.802	746.6	63.37	-79.64	10.001	693.5	67.80	-70.52
8.205	784.9	60.28	-68.61	8.905	747.9	63.26	-76.40	10.101	695.6	67.58	-68.43
8.410	786.8	60.13	-58.66	9.005	749.2	63.15	-73.32	10.201	697.8	67.38	-66.40
8.593	788.4	60.01	-49.80	9.204	751.6	62.95	-67.38	10.302	699.9	67.18	-64.40
8.800	790.3	59.87	-40.73	9.410	753.9	62.75	-61.49	10.404	701.7	67.00	-62.42
8.999	792.2	59.72	-33.91	9.606	756.2	62.57	-56.21	10.507	703.7	66.83	-60.47
9.208	794.0	59.59	-28.76	9.792	758.2	62.40	-51.47	10.606	705.4	66.66	-58.62
9.405	795.7	59.46	-25.25	10.001	760.2	62.23	-46.56	10.808	708.9	66.35	-55.04

9.619	797.5	59.32	-22.47	10.310	763.1	62.00	-40.16	11.007	712.0	66.04	-51.70
9.803	799.0	59.22	-20.58					11.204	715.0	65.77	-48.59
10.061	800.9	59.07	-18.47					11.404	717.8	65.53	-45.60
10.515	804.0	58.85	-15.72					11.607	720.5	65.29	-42.79
11.013	807.3	58.60	-13.54					11.805	722.9	65.07	-40.20
11.507	810.6	58.36	-11.92					12.004	725.3	64.85	-37.82
11.994	813.5	58.16	-10.63								
12.199	814.6	58.08	-10.16								
12.410	815.6	58.00	-9.71								
12.606	816.7		-9.32								

$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$
------------	-----------------------	--------------------------	--------------------------	------------	-----------------------	--------------------------	--------------------------	------------	-----------------------	--------------------------	--------------------------

$x_1=0.79431 ; T=347.95 K$				$x_1=0.94920 ; T=308.12 K$				$x_1=0.94920 ; T=313.09 K$			
11.400	647.2	73.10	-62.98	7.302	699.6	64.06	-103.22	7.960	642.1	69.80	-82.65
11.604	653.3	72.42	-60.28	7.402	704.9	63.58	-96.55	8.001	648.3	69.14	-80.92
11.812	658.7	71.82	-57.62	7.605	713.8	62.78	-81.99	8.200	666.4	67.26	-71.25
12.007	663.0	71.36	-55.14	7.802	720.9	62.17	-65.35	8.400	677.7	66.14	-60.69
12.201	666.8	70.95	-52.78	8.002	728.0	61.57	-43.76	8.606	688.5	65.09	-49.70
12.502	672.6	70.34	-49.31	8.204	734.5	61.02	-29.02	8.803	697.0	64.30	-40.12
12.802	677.6	69.82	-46.07	8.404	740.3	60.54	-22.84	9.002	704.0	63.66	-32.48
13.202	684.0	69.17	-42.08	8.605	745.7	60.11	-19.28	9.201	710.9	63.05	-27.08
13.504	688.5	68.72	-39.36	8.802	750.6	59.71	-16.90	9.408	717.1	62.50	-23.11
13.802	692.8	68.29	-36.86	9.004	755.4	59.33	-15.09	9.604	722.7	62.02	-20.35
14.109	696.9	67.89	-34.50	9.201	759.7	58.99	-13.73	9.800	728.1	61.56	-18.24
14.406	700.5	67.54	-32.39	9.408	764.0	58.66	-12.54	10.003	733.1	61.14	-16.46
14.703	703.9	67.21	-30.42	9.610	768.0	58.36	-11.59	10.201	737.5	60.77	-15.07
15.000	707.4	66.88	-28.62	9.805	771.5	58.09	-10.80	10.405	741.5	60.45	-13.83
15.207	709.6	66.67	-27.45	10.003	774.9	57.83	-10.09	10.605	744.7	60.18	-12.78
15.407	711.9	66.45	-26.40	10.202	778.0	57.61	-9.45	10.803	747.4	59.97	-11.82
15.610	714.0	66.26	-25.37	10.405	780.9	57.39	-8.87				
15.813	716.1	66.07	-24.40	10.617	783.7	57.19	-8.32				
16.004	717.9	65.90	-23.54	10.807	785.9	57.03	-7.86				
16.303	720.7	65.65	-22.27								
16.501	722.4	65.49	-21.48								
16.808	725.0	65.25	-20.32								

$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$v_m$ $cm^3.mol^{-1}$	$v^E$ $cm^3.mol^{-1}$
------------	-----------------------	--------------------------	--------------------------	------------	-----------------------	--------------------------	--------------------------	------------	-----------------------	--------------------------	--------------------------

$x_1=0.94920 ; T=323.05 K$				$x_1=0.94920 ; T=332.99 K$				$x_1=0.94920 ; T=347.96 K$			
9.107	526.2	85.17	-58.20	10.561	502.4	89.21	-42.00	10.989	348.5	128.59	-26.35
9.400	575.3	77.91	-54.98	10.601	506.6	88.47	-41.77	11.505	382.4	117.20	-26.98
9.710	607.0	73.83	-48.88	10.709	517.4	86.62	-41.12	12.004	415.7	107.82	-27.06
10.015	628.2	71.34	-42.35	10.810	526.9	85.06	-40.40	12.507	448.4	99.96	-26.60
10.301	644.3	69.56	-36.80	10.910	536.2	83.58	-39.69	13.000	477.1	93.94	-25.42
10.600	658.2	68.10	-31.77	11.209	560.9	79.91	-37.19	13.503	503.0	89.11	-23.80
10.904	670.3	66.86	-27.51	11.503	580.0	77.27	-34.39	14.006	527.8	84.92	-22.28
11.211	681.1	65.81	-24.05	11.803	596.0	75.20	-31.45	14.511	550.1	81.48	-20.70
11.508	689.9	64.97	-21.34	12.102	611.4	73.31	-28.86	15.011	569.6	78.68	-19.14
11.807	698.3	64.18	-19.08	12.404	624.7	71.74	-26.45	15.495	586.6	76.40	-17.71
12.106	705.9	63.49	-17.24	12.705	635.9	70.48	-24.22	15.997	602.4	74.40	-16.31
12.404	712.6	62.89	-15.65	13.010	645.6	69.42	-22.14	16.514	617.0	72.64	-14.99
12.703	719.2	62.32	-14.35	13.302	654.5	68.47	-20.41	17.014	629.5	71.20	-13.80
13.006	725.5	61.78	-13.19	13.603	663.6	67.54	-18.87	17.513	640.4	69.98	-12.68
13.309	731.4	61.28	-12.19	13.906	671.7	66.73	-17.48	17.988	648.6	69.10	-11.59
13.608	736.7	60.83	-11.32	14.213	678.9	66.01	-16.21				
13.907	742.0	60.41	-10.55	14.513	684.7	65.46	-15.02				
14.210	746.8	60.02	-9.85								

14.504 751.1 59.67 -9.22  
 14.804 755.1 59.35 -8.64

$P$ MPa	$\rho$ $\text{kg.m}^{-3}$	$v_m$ $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$v^E$ $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $\text{kg.m}^{-3}$	$v_m$ $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$v^E$ $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$P$ MPa	$\rho$ $\text{kg.m}^{-3}$	$v_m$ $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$v^E$ $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
x <sub>1</sub> =0.97146 ; T=308.13 K				x <sub>1</sub> =0.97146 ; T=313.12 K				x <sub>1</sub> =0.97146 ; T=323.05 K			
7.436	611.7	72.69	-86.76	8.024	526.2	84.49	-66.11	8.000	254.4	174.79	-16.67
7.502	636.2	69.89	-84.52	8.526	627.3	70.88	-49.66	8.528	303.9	146.31	-21.71
7.992	680.6	65.32	-41.71	9.002	662.5	67.11	-29.67	9.031	381.9	116.41	-31.23
8.522	706.8	62.91	-18.00	9.522	689.0	64.53	-19.31	9.535	467.3	95.14	-34.20
8.997	724.3	61.38	-13.04	10.021	708.1	62.79	-14.65	10.046	540.0	82.33	-31.16
9.508	739.8	60.10	-10.28	10.520	722.7	61.52	-11.82	10.501	577.6	76.97	-25.39
10.027	752.9	59.06	-8.50	10.993	734.9	60.50	-10.00	11.011	612.9	72.54	-20.44
10.521	763.7	58.21	-7.29	11.514	746.8	59.53	-8.55	11.512	638.9	69.59	-16.78
11.017	773.2	57.50	-6.33	12.038	757.3	58.71	-7.42	12.028	660.4	67.32	-14.02
11.500	781.6	56.88	-5.59	12.512	765.8	58.06	-6.58	12.516	677.0	65.68	-12.05
12.008	789.6	56.31	-4.92	13.003	773.6	57.47	-5.84	13.014	691.5	64.29	-10.47
12.520	797.2	55.77	-4.38	13.500	781.1	56.92	-5.22	13.558	705.3	63.04	-9.11
13.012	803.8	55.31	-3.93	13.998	788.2	56.41	-4.70	14.003	715.4	62.15	-8.20
13.520	810.4	54.86	-3.52	14.495	794.8	55.94	-4.23	14.516	725.9	61.25	-7.31
14.014	816.4	54.46	-3.17	15.008	801.1	55.50	-3.82	15.024	735.4	60.46	-6.57
14.520	822.1	54.08	-2.85					15.506	743.6	59.79	-5.95
15.000	827.3	53.74	-2.57								

## Annexe 12

### Les réseaux de neurones

**Réseaux pour la masse volumique du dioxyde de carbone à l'état liquide (2 couches cachées de 4 et 5 neurones respectivement) :**

	Couche des entrées		1 <sup>ère</sup> couche		2 <sup>ème</sup> couche
Biais	-1.30313207	Biais	-2.06435769	Biais	17.2029833
	5.17300148		8.4507456	1	-0.1459662
	1.04677283		1.12895148	2	-21.854082
	-2.12120646		101.866	3	-16.1611329
T	-4.29963607	1	18.6608157	4	-0.7587565
	-24.5061355		-0.27570827	5	6.56187873
	-0.13117091		-5.59537726		
	10.5415067		-3.77383978		
P	2.90529862	2	-20.524271		
	-5.53470561		-10.4557925		
	1.83665893		20.3270483		
	7.23826975		-3.62033587		
		3	7.88E-05		
			-43.3520995		
			-10.4831642		
			-2.71035592		
		4	-5.46467418		
			9.75703299		
			-23.7096624		
			-3.89050627		
			-24.31084		
			-5.7040901		
			-5.07716688		
			-79.8652323		
			-17.0824773		

**Réseaux pour la masse volumique du dioxyde de carbone à l'état vapeur (2 couches cachées de 4 et 5 neurones respectivement) :**

Couche des entrées		1 <sup>ère</sup> couche		2 <sup>ème</sup> couche	
Biais	-3.21569486	Biais	11.8315799	Biais	14.3675009
	-6.94624416		3.18330128	1	-2.97734883
	-22.5982454		2.74245176	2	-7.89264217
	1.46914214		6.3348827	3	-2.67617261
T	-1.04156928	1	2.4669163	4	-2.93152834
	10.4986573		-8.64524296	5	-10.059189
	-11.9559112		5.96460708		
	0.00170182		-3.35842549		
P	4.49835721	2	-0.00677049		
	-3.64484337		-5.81073626		
	36.9219925		18.8933114		
	1.63326776		-0.20456791		
		3	2.57E-01		
			-0.22055217		
			0.23842059		
			-42.1936841		
		4	4.93212687		
			2.47187249		
			-7.15204987		
			-2.47912986		
			6.0109393		
			-6.41062687		
			-3.82297083		
			-6.27441901		
			0.60548957		



**Réseaux pour la masse volumique du mélange dioxyde de carbone + isopropanol pour la phase liquide (2 couches cachées de 5 et 4 neurones respectivement) :**

Couche des entrées		1 <sup>ère</sup> couche		2 <sup>ème</sup> couche	
Biais	1.764397814	Biais	18.25428386	Biais	19.11993585
	1.505100758		16.60691066	1	-2.480447913
	-11.20469689		-9.270571753	2	-12.97173569
	10.44959966		12.39103511	3	-18.18635898
	22.04011995	1	-13.85043721	4	-23.35341797
x <sub>1</sub>	-4.219461544		2.512278134		
	-2.497141148		-0.390266381		
	16.64577642		-13.37117466		
	-12.47870095	2	11.04743811		
	-17.96670247		-10.42213567		
T	1.261882775		5.498876449		
	1.686013375		26.02313341		
	-15.93716358	3	0.113647276		
	-0.366495839		-1.002882813		
	-10.0019892		0.371846907		
P	-0.108785512		-0.442623725		
	-0.630485843	4	-21.52643778		
	-0.419566187		-13.88432326		
	4.885201993		8.903195812		
	1.305939362		-30.52824942		
		5	1.451024077		
			-1.131031899		
			-0.188269496		
			1.73692766		

## DEVELOPPEMENT D'UN APPAREIL AUTOMATISE DE MESURE SIMULTANEE D'EQUILIBRES DE PHASES ET DE PROPRIETES VOLUMETRIQUES-EXPLOITATION DES DONNEES VOLUMETRIQUES POUR LE CALCUL PREDICTIF DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DERIVEES

**Résumé :** Dans le domaine du génie des procédés, les propriétés volumétriques accompagnées des valeurs des équilibres entre phases, interviennent pour définir la taille et les propriétés des différentes opérations unitaires impliquées. Le présent travail vise principalement à automatiser un appareillage basé sur la densimétrie à tube vibrant, appareillage servant aux mesures simultanée d'équilibres entre phase et des propriétés volumétriques. Ce densimètre travaille dans un très large domaine de pressions (du vide à 70 MPa) et à des températures entre 253.15 et 423.15 K. L'automatisation a pour but d'assurer une meilleure sécurité aux opérateurs, de permettre une plus grande précision des résultats obtenus et de générer beaucoup de résultats sans surveillance particulière. L'automatisation concerne en premier lieu l'introduction contrôlée du fluide à partir de la réserve de chargement via deux vannes qui travaillent en alternance, puis le pilotage d'un surpresseur connecté à un motoréducteur compresser et détendre très finement la phase liquide. La vitesse de la compression et de la détente est contrôlable à partir de l'intervalle des délais d'alimentation entre les deux vannes de chargement et du réglage de la vitesse de rotation du motoréducteur. Les variations de pression sont désormais ajustables à des valeurs inférieures à 0.001 MPa/s. Ceci est tout à fait précieux dans le cas de fluides proches des conditions critiques où les effets thermiques sont marqués, comme il est prouvé à l'intérieur du manuscrit. Des vannes automatiques ont également été ajoutées pour protéger les capteurs de pression. Un programme a été écrit pour piloter l'ensemble de l'installation et acquérir et traiter les valeurs des grandeurs mesurées. L'appareillage a été utilisé avec succès pour des mesures sur le système : dioxyde de carbone + isopropanol. Une étude complète des propriétés volumétriques du mélange CO<sub>2</sub> + isopropanol a été réalisée. Le mélange a été étudié dans une plage de températures de 308 à 348 K et à des pressions allant jusqu'à 15 MPa. Une modélisation des résultats expérimentaux est présentée et comparée avec des données de la littérature. Les réseaux de neurones ont été utilisés pour représenter les propriétés volumétriques du mélange, ainsi que les propriétés dérivées du dioxyde de carbone (enthalpie, entropie et la capacité calorifique). Les résultats montrent une très bonne capacité du réseau de neurones à estimer ses propriétés volumétriques et les propriétés dérivées via une phase d'entraînement et une phase de validation. Parallèlement, une étude sur la détection de la formation d'hydrate a été effectuée dans le but de connaître la possibilité de détection de l'apparition de solides dans des milieux gazeux par densimétrie à tube vibrant.

**Mots clés :** *Densimètre à tube vibrant, Dioxyde de carbone, Isothermes Supercritiques, Propriétés volumétriques, Isopropanol, Densité, Equation d'état, Automatisation, Modélisation, Réseaux de neurones.*

---

## DEVELOPMENT OF AN AUTOMATED APPARATUS FOR SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF PHASE EQUILIBRIA AND VOLUMETRIC PROPERTIES – EXPLOITATION OF VOLUMETRIC PROPERTIES FOR PREDICTIVE CALCULATION OF DERIVED THERMODYNAMIC PROPERTIES

**Abstract:** in process engineering science, volumetric properties and phase equilibria are used together to design the various implied unit operations. This work mainly aims at automating an equipment based on the vibrating tube densimetry, equipment being used for simultaneous measurements of phase equilibria and volumetric properties. This densimeter works in a very broad range of pressures (from vacuum to 70 MPa) and at temperatures between 253.15 and 423.15 K. The purpose of automation is to ensure better security of workers, to allow a higher degree of accuracy of the obtained results and to generate numerous data without particular human care. Automation concerns first controlled introduction of the fluid from the loading reservoir via two alternative-turn valves, then the monitoring of a special pressurizing device connected to a motor reducer to compress and decompress very finely the liquid phase. The speed of compression and the relaxation is controllable by means of the interval of time between valves actuations and the choice of the motor reducer rotation speed. The rate of pressure variations is adjustable with values lower than 0.001 MPa/s. This is completely invaluable in the case of fluid close to critical conditions where the heating effects are marked, as it is proven inside the manuscript. Automatic valves were also added to protect the pressure transducers. A program was written to control the whole setup and to acquire and treat the values of the measured data. Equipment was used successfully for measurements on the system: carbon dioxide + isopropanol. A complete study of the volumetric properties of the mixture CO<sub>2</sub> + isopropanol was carried out. The mixture was studied in temperatures ranging from 308 to 348 K and with pressures up to 15 MPa. Modelling of the experimental results is presented and comparisons with literature data are performed. Neural networks are used to represent the volumetric properties of the mixture, as well as carbon dioxide derived properties (enthalpy, entropy and heat capacity). The results display the very good capacity of the neural network to represent volumetric properties and derived properties via learning and validation steps. In parallel, study of the detection of hydrate formation has been carried out in order to estimate the ability of the vibrating tube densimetry to detect appearance of solids in gaseous mediums.

**Keywords :** *Vibrating tube densimeter, Carbon dioxide, Supercritical isotherms, volumetric Properties, Isopropanol, Density, Equation of state, Automation, Modelling, Neural networks.*

---

**Laboratoire d'accueil :** Centre Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris  
60 Bd Saint-Michel - F-75272 Paris Cedex 06  
35 rue Saint Honoré - F-77305 Fontainebleau Cedex

**Thèse présentée par :** KHALIL Waël, le : 19 Décembre 2006

**Discipline :** " Génie des Procédés " - Ecole des Mines de Paris

---