

THÈSE

PRESENTÉE À

L'UNIVERSITE de PAU et des PAYS de l'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE
LEURS APPLICATIONS

Par

El hadji Ibrahima NDIAYE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : ÉNERGÉTIQUE

**CARACTÉRISATION THERMOPHYSIQUE DES
BIODIESELS : VITESSE DU SON, DENSITÉ,
COMPRESSIBILITÉ**

Dirigée par

JEAN LUC DARIDON

Soutenu le 07 Novembre 2012

Après avis de:

-- Professeur Jean-Philippe Passarello

-- Professeur Jacques Jose

Devant la Commission d'examen formée de :

-- Professeur Jean-Philippe Passarello

-- Professeur Jacques Jose

-- Professeur Jean-Luc Daridon

-- Dr Jérôme Pauly

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des fluides complexes et leurs réservoirs, qui est dirigé par le Professeur Gilles Pijaudier-Cabot. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour m'avoir accepté et avoir mis à ma disposition les moyens scientifiques et matériels nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je tiens à adresser ma plus grande reconnaissance à mon directeur de thèse, Professeur Jean-Luc Daridon, pour m'avoir offert la chance de travailler sur ce sujet. Je lui en suis infiniment reconnaissant. Je le remercie pour la confiance et le soutien qu'il m'a toujours témoigné ainsi que pour ses conseils avisés.

C'est un grand honneur que m'ont fait Messieurs Jean-Philippe Passarello et Jacques Jose en acceptant de rapporter ce mémoire. Je souhaite qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance et je leur adresse mes plus sincères remerciements pour avoir jugé ce travail et pour avoir participé au jury de soutenance.

Je souhaite également que Monsieur Jérôme Pauly trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour sa participation en tant que membre du jury, mais aussi pour sa présence et son aide toujours efficace. Qu'il soit assuré de mon profond attachement.

Je tenais également à exprimer ma gratitude envers les autres membres du LFC-R qui m'ont côtoyé et aidé durant cette thèse. Je remercie en particulier Djamel Nasri pour toute l'aide qu'il m'a apporté de même que Jean-Patrick Bazile. Je remercie également Véronique Giancola et Catherine Urrea pour la facilité avec laquelle les tâches administratives sont expédiées et Alain Berthelot pour la disponibilité dont il fait preuve quotidiennement. Un grand merci à Alain Graciaa, toujours aimable et bienveillant envers tous les membres du laboratoire.

Mes remerciements chaleureux vont aux autres doctorants que j'ai côtoyés pendant ma thèse, Guillaume, Rachid, Cédric, Khaled, Julien, Natalia, Marc, Phelippé qui ont soutenus ou vont bientôt soutenir leurs travaux et je pense à eux en espérant une bonne réussite dans leurs carrières et leurs vies.

Merci enfin à ma famille avec une grande pensée pour mon grand frère IBOU (RIP), à mes amis et proches qui de près ou de loin m'ont soutenus moralement pendant toute mes études. Que Dieu vous garde...

Sommaire

Introduction	7
---------------------------	----------

Chapitre I : Biodiesels - Moteurs Thermiques10

I. Introduction	11
II. Généralités sur les moteurs diesels	12
1. Les moteurs à combustion externe	12
2. Les moteurs à combustion interne.....	13
3. Problématique de la réduction des émissions polluantes.....	14
4. Utilisation des biodiesels dans les moteurs à combustion interne.....	18
III. Les Biocarburants	24
1. Les différents types de Biocarburant et leurs origines	24
2. Disponibilité des matières premières.....	24
3. Répartition de la teneur en acide gras de différentes huiles végétales	26
IV. Technique de production du biodiesel	27
1. Les procédés de catalyse homogène.....	29
2. Les procédés de catalyse hétérogène fonctionnant en continu	34
V. Conclusion et contexte	36

Chapitre II : Technique Expérimentale41

I. Mesure de vitesse du son	43
II. Rappel sur les méthodes générales de mesure de la vitesse ultrasonore	44
1. Méthodes indirectes.....	44
2. Méthodes directes.....	45
III. Techniques expérimentales de mesure de vitesse du son	45
1. Rappel sur la technique impulsionnelle.....	45
2. Descriptif de l'appareillage de mesure de vitesse du son.....	46
2.1 Dispositif expérimental sous haute pression (HP) :.....	46

2.2	Cellule de mesure à pression atmosphérique.....	54
IV.	Mesure de densité.....	56
1.	Cellule de mesure de densité	56
2.	Calibration du densimètre.....	58

Chapitre III : Résultats expérimentaux61

I.	Introduction	63
II.	Définition et formulation des deux matrices de carburants de NADIABIO	63
1.	Le Normafluid	63
2.	Propriétés et compositions chimiques	64
III.	Définition des Alkyles Esters d’huiles végétales étudiées :.....	65
IV.	Résultats expérimentaux des mesures de vitesse du son.....	66
1.	Résultats expérimentaux relatifs au Normafluid	68
2.	Résultats expérimentaux relatifs aux Esters de Méthyles d’huiles végétales étudiés.....	69
3.	Résultats expérimentaux relatifs aux Ethyles Esters d’huiles végétales étudiés	73
4.	Comparaison des données expérimentales de vitesse du son avec celles bibliographiques..	74
5.	Variation de la vitesse du son avec les différents paramètres	76
6.	Comparaison des mesures de vitesse du son entre le Normafluid et les Alkyles Esters	87
V.	Résultats expérimentaux relatifs aux mesures de Densité.....	87
1.	Résultats expérimentaux relatifs au Normafluid	88
2.	Résultats expérimentaux relatifs aux Esters de Méthyles d’huiles végétales étudiés.....	88
3.	Résultats expérimentaux relatifs aux Esters d’Ethyles d’huiles végétales étudiés	91
4.	Comparaison des données expérimentales avec celles bibliographiques	92
5.	Variation de la densité avec les différents paramètres	93

Chapitre IV : Calcul de Propriétés Dérivées106

I.	Définitions générales.....	108
1.	Définition acoustique	108
2.	Définitions thermodynamiques	109
II.	Calcul des propriétés volumétriques dérivées	113
1.	Présentation générale.....	113
2.	Procédure d’intégration de l’équation (IV. 28)	114
3.	Détermination de la 1ere partie de l’équation (IV. 28).....	114

4. Détermination de la 2 nd e partie de l'équation (IV. 28).....	115
5. Détermination du troisième terme de l'équation (IV. 4)	116
6. Détermination de la compressibilité κ_S et κ_T	119
III. Résultats et discussions	120
1. Paramètre des équations IV. 33, IV. 31 et IV. 48.....	121
2. Résultats relatifs aux calculs de coefficients de compressibilité.....	124
3. Variation des coefficients de compressibilité en fonction des différents paramètres.....	132
4. Comparaison des coefficients de compressibilité du Normafluid avec les différents Alkyles Esters	138

Chapitre V : Méthode de contribution de groupes

moléculaires.....141

I. Introduction	143
II. Procédure corrélative	144
III. Conclusion	148

Chapitre VI : Théorie des Etats Correspondants.....150

I. Introduction	152
II. Origine et Formulation	152
1. Théorie des Potentiels de Cohésion Intermoléculaire	153
2. Extension du principe des états correspondants	155
3. Ajout d'un paramètre spécifique.....	155
4. Etats Correspondants à quatre paramètres.....	159
III. Calcul de la vitesse du son pour les Alkyles Esters.....	162
IV. Résultats et discussions	165

Conclusion168

Bibliographie170

Introduction

Les activités décrites dans ce mémoire ont été réalisées au sein du groupe « comportement de phases » du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFC-R) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Depuis plusieurs décennies, les travaux de recherche du LFC-R ont été orientés vers l'étude thermodynamique des fluides pétroliers et leurs réservoirs, mais aussi des systèmes synthétiques. Le laboratoire participe ainsi à la caractérisation de diverses propriétés thermodynamiques utiles au développement ou à l'amélioration d'outils de simulation numérique dans des gammes étendues de température et de pression. Ces dernières années le laboratoire s'est investi largement dans de nouveaux projets énergétiques à dimensions industrielles notamment sur les biocarburants.

Plusieurs propriétés thermodynamiques sont accessibles grâce aux différents dispositifs expérimentaux proposés par le LFC-R. Parmi ces propriétés prises en considération dans ses travaux de recherche, on peut citer la viscosité, la masse volumique, la chaleur spécifique sous pression constante, la vitesse du son, les équilibres de phases, les coefficients de compressibilité isentropique et thermique, ainsi que l'expansivité. Toutes ces grandeurs présentent des intérêts fondamentaux pour l'industrie. En effet la masse volumique est une grandeur dont la connaissance est importante dans la caractérisation ainsi que dans la commercialisation des produits pétroliers. Sachant que la viscosité a une influence remarquable sur la production et le traitement des fluides, la capacité calorifique quant à elle, intervient dans les phénomènes d'origine thermique auxquels sont soumis les fluides mais aussi sur le processus de thermo-diffusion. L'estimation des conditions d'équilibre entre phases représente une étape importante dans l'exploitation cohérente et optimisée dans les gisements, mais aussi dans la production et l'exploitation des fluides énergétiques.

En effet, pour être vraiment exploitables, les bases de données doivent être bien étoffées par rapport aux conditions de pression, de température et diversifiées par rapport aux échantillons considérés. Il s'avère qu'aux très hautes pressions, la détermination purement expérimentale de grandeurs telles que les coefficients de compressibilité, la capacité calorifique ou encore la masse volumique, sont très délicates à mettre en œuvre, ce qui explique une grande pauvreté de la littérature en information de ce genre surtout pour les biocarburants. C'est pourquoi la vitesse du son peut jouer un rôle important de façon palliative. Sa mesure directe, y compris sous haute pression, pose en général moins de problèmes et se fait avec une excellente précision par rapport aux autres propriétés qu'on vient de citer. A partir de ces valeurs, il est naturellement possible de prédire, comme nous le verrons plus tard, grâce aux relations

thermodynamiques et aux équations d'états, le comportement d'un grand nombre de propriétés volumétriques. Parmi ces dernières, on peut citer les coefficients de compressibilité, mais aussi la masse volumique, connaissant quelques données expérimentales de cette dernière à pression atmosphérique. En outre, l'ordre de grandeur étant très dissemblable suivant les trois états de la matière, la mesure de la vitesse ultrasonore peut être utilisée pour permettre la détection des enveloppes de phases dans les liquides et ainsi d'estimer les pressions de saturation de même que les points de fusion. Ainsi, la mesure de la vitesse ultrasonore est essentielle dans la mise en place de bases de données pour des produits peu connus et qui aujourd'hui présentent un fort potentiel industriel, à savoir les biodiesels ou esters méthyliques / éthyliques d'huiles végétales (EMHV/EEHV).

En effet, dans le cadre de la lutte pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre, les biocarburants présentent un potentiel intéressant, en raison de leur bilan CO₂ "du puits à la roue" souvent très bon. De nombreuses incitations sont mises en œuvre, notamment en Europe, pour le développement de nouveaux carburants, mais aussi de moteurs automobiles adaptés. La conception de ces derniers nécessite une bonne maîtrise du système d'injection qui doit être parfait. Le projet français NADIA-BIO, qui est à l'origine de ces travaux de thèse, rentre dans ce cadre. Ses objectifs sont une meilleure maîtrise de l'injection (de la propagation d'onde dans la ligne HP à l'auto inflammation et à la combustion) et de l'impact des biodiesels (Ester Méthylique d'Acide Gras (EMAG) et synthétiques) via l'analyse fine à la fois numérique et expérimentale.

Le contenu de ce mémoire s'articule en six chapitres. Tout d'abord, nous avons proposé une étude générale sur les biocarburants et les moteurs thermiques. Ensuite présentons la partie expérimentale: dans cette partie expérimentale nous avons mis au point une technique impulsionnelle qui permet d'effectuer les mesures de vitesse ultrasonore dans les liquides sous haute pression (0,1 à 250 MPa) et à températures variables (263,15 à 423,15 K). Dans cette technique, la vitesse du son est déterminée avec une grande précision par chronométrie directe du temps de transit d'un ultrason à travers l'échantillon situé entre deux céramiques piézoélectriques.

Outre la vitesse du son, nous avons mis au point un dispositif qui permet de mesurer la densité ρ en fonction de la pression (jusqu'à 120 MPa) et de la température (jusqu'à 393,15 K) avec un densimètre à tube vibrant de marque Anton Paar DMA HPM. Le principe de l'évaluation de la masse volumique est basé sur la mesure des périodes d'oscillation d'un diapason contenant l'échantillon.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le chapitre III. Ils concernent les produits non soumis à des closes de confidentialité. Il s'agit du Normafluid et des corps purs (alkyles esters d'acides gras). Nous relatons leurs variations en fonction des paramètres thermophysiques comme la température et la pression ainsi que la masse molaire.

Dans le chapitre IV nous abordons l'exploitation des résultats afin d'estimer les propriétés dérivées de la vitesse du son. Pour ce faire, nous utilisons une méthode itérative qui utilise des dérivées numériques en T afin de calculer la densité pour les pressions supérieures à 120 MPa, ainsi que les coefficients de compressibilité thermique et isentropique.

Puis dans les chapitres V et VI nous tentons de proposer des corrélations permettant de prédire la vitesse du son, la densité de même que les coefficients de compressibilité grâce à la méthode de contribution de groupes moléculaires et à la théorie des états correspondants.

Chapitre I : Biodiesels - Moteurs Thermiques

I. Introduction

En 1900, Rudolf Diesel a présenté son moteur à allumage spontané à l'exposition universelle de Paris. Dans ce prototype il a utilisé l'huile d'arachide comme carburant, qui devient ainsi le premier biodiesel. Des huiles végétales ont été utilisées jusqu'aux années 20 où des modifications ont été apportées au moteur lui permettant d'utiliser un résidu de diesel de pétrole. Avec le prix, la disponibilité, et les subventions des gouvernements, le diesel est rapidement devenu le carburant de choix pour les moteurs diesels.

Mais depuis quelques temps la donne a changé. Les ressources en pétrole sont devenues de plus en plus rares et leur coût a explosé, le baril de pétrole dépasse les 100 dollars. Ces raisons combinées aux inquiétudes concernant le changement climatique, la qualité de l'air et de l'eau qui se dégrade de plus en plus, et les préoccupations profondes sur la santé humaine favorisent le développement des biodiesels. En effet, l'utilisation continue et croissante du pétrole comme source d'énergie intensifie la pollution de l'air et accroît le réchauffement climatique à cause des émissions de CO₂. L'utilisation de biodiesel peut fortement contribuer à réduire la pollution de l'atmosphère dans laquelle nous vivons. Ce carburant est biodégradable, non toxique et la présence d'oxygène dans sa composition permet une combustion plus complète, favorisant ainsi la baisse des émissions de gaz à effet de serre et de particules, comparé au diesel issu du pétrole. Son origine, de sources naturelles et renouvelables, permet de réduire au minimum son impact au niveau des émissions de CO₂. En effet, durant sa croissance, la plante consomme par photosynthèse la même quantité de dioxyde de carbone que la combustion du carburant dégagera.

Les biodiesels peuvent être utilisés purs dans un moteur ou mélangés avec du diesel classique. L'indice de lubrification des biodiesels est supérieur à celui du gazole, ce qui réduit le dépôt de résidus dans les parois internes du moteur.

Les biodiesels sont chimiquement simples, ils sont constitués essentiellement par des esters d'acides gras, qu'on peut extraire facilement des huiles végétales ou des graisses animales. Ils ont la texture d'un liquide de couleur jaunâtre et sont immiscibles dans l'eau. Ils ont en général un haut point d'ébullition et une tension de vapeur basse, sont peu inflammables (370 à 440 K), leurs densités sont inférieures à celle de l'eau ($\sim 0,86 \text{ g.cm}^{-3}$) et leurs viscosités sont semblables à celle du gazole. La méthode la plus généralement utilisée est la transestérification des huiles végétales et/ou des graisses animales. Son développement est en plein essor.

II. Généralités sur les moteurs diesels

Au cours de la révolution industrielle, nombres de moyens de production d'énergie mécanique ont été inventés afin de développer l'activité humaine. Tous sont basés sur un concept simple : la conversion de l'énergie thermique issue de la combustion d'un mélange carburant/comburant en énergie mécanique exploitable par l'homme.

Le moteur thermique à combustion interne s'est rapidement imposé comme étant le moyen le plus pratique pour permettre le déplacement des biens et des personnes :

- Potentiel énergétique embarqué facilement transportable et relativement sûr, autorisant une autonomie satisfaisante;
- Gestion de la demande en énergie mécanique aisée assurant une bonne maniabilité du véhicule équipé.

La technologie de ces types moteurs n'est pas sans défaut. En effet, elle implique un processus de combustion rapide, qui mène à la production de polluants qui, lorsqu'ils sont présents dans l'air, peuvent affecter la santé de l'homme.

Pour l'heure, on dénombre quatre types de produits issus de la combustion air/carburant en moteur thermique et néfaste pour l'homme : le monoxyde de carbone, les hydrocarbures imbrûlés, les particules fines et les oxydes d'azote.

Les moteurs thermiques sont encore appelés les moteurs à combustion qui sont généralement distingués en deux types :

- Les moteurs à combustion interne où le système est renouvelé à chaque cycle. Le système est en contact avec une seule source de chaleur (l'atmosphère),
- Les moteurs à combustion externe où le système (air) est recyclé, sans renouvellement, ce qui nécessite alors deux sources de chaleur, entrent par exemple dans cette dernière catégorie : les machines à vapeur, le moteur Stirling.

1. Les moteurs à combustion externe

La chaleur est produite dans une chambre de combustion (chaudière) séparée de la chambre de détente. Cette chaleur est utilisée pour vaporiser de l'eau. La vapeur d'eau obtenue par cette vaporisation est alors envoyée dans la chambre de détente (cylindre) où elle actionne un

piston. Dans les machines alternatives, la variation du volume est obtenue par un mouvement alternatif du piston qui est transformé en mouvement rotatif du vilebrequin par l'intermédiaire du système bielle-manivelle. Les premières machines à vapeur furent réalisées successivement par Papin, Newcomen et Jauffroy au début du 18^e siècle. Dans ces machines, la vapeur provenant de la chaudière pénètre directement dans le cylindre. Les communications entre la chaudière et le cylindre sont régulées par des robinets manœuvrés par des hommes. Malgré l'automatisation de l'admission et de l'échappement de la vapeur proposée par Watt, en équipant les machines d'un « tiroir de distribution », le rendement reste très faible. De plus ces machines présentaient deux autres inconvénients principaux :

- une longue période de mise en chauffe
- un encombrement important.

2. Les moteurs à combustion interne

Dans les machines alternatives à combustion interne, la combustion s'effectue au sein même du fluide moteur. C'est le même fluide qui repousse le piston et qui subit une combustion. Exemples : moteur à essence, moteur diesel.

La conception des moteurs à combustion interne remonte à la deuxième partie du 19^e siècle. Le premier moteur à explosion industriel est le moteur à gaz réalisé par Lenoir en 1859. Toutefois son rendement ne devint intéressant que lorsqu'Otto lui appliqua en 1877 la compression imaginée par Beau de Rochas. Ces moteurs sont à 2 ou à 4 temps.

La combustion est provoquée soit :

- par une étincelle extérieure à un instant donné (moteur à essence)
- par pulvérisation du carburant dans l'air chaud sous pression et par auto-inflammation.

Développement chronologique :

1860 : Cycle de Lenoir moteur à deux temps avec piston à double effet, la pression agissant à chaque demi-tour sur l'une des faces du piston.

1862 : Cycle de Beau de Rochas. Beau de Rochas propose un moteur à quatre temps. La même année Otto (Allemagne) réalise le moteur à quatre temps.

1892 : Cycle Diesel. Diesel dépose un brevet sur un moteur à allumage par compression. A l'origine il souhaitait brûler de la poussière de charbon dans de l'air surchauffé et comprimé. Son moteur commencera à fonctionner avec une injection d'huile lourde.

3. Problématique de la réduction des émissions polluantes

a. Le contexte politique mondial

Depuis les années 90, les pouvoirs politiques européens ont mis en place une législation visant à restreindre les émissions des polluants locaux : les normes Euro, qui évoluent régulièrement. Les Etats-Unis, précurseurs dans ce domaine, et le Japon possèdent parallèlement leurs propres standards, qui sont aujourd'hui semblables aux normes Euro.

Aujourd'hui, la plupart des pays d'Asie, d'Afrique et d'Amérique du Sud commencent à adopter des législations sur les normes d'émission. Plus difficile à mettre en œuvre, la volonté de réguler l'effet de serre s'est surtout manifestée par l'engagement de divers organismes (industriels et publics) à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre. Le principal exemple d'engagement international est le protocole de Kyoto élaboré en 1998 qui propose un calendrier de réduction des émissions de gaz à effet de serre. 156 pays, à l'exception notable des Etats-Unis et de la Chine, ont approuvé ce protocole, qui engage à réduire l'ensemble des émissions de dioxyde de carbone de ses signataires de 5,2 % entre 1990 et 2012.

Des engagements particuliers ont été pris dans le secteur automobile. Aux Etats-Unis, les normes CAFE (Corporate Average Fuel Economy) fixent une limite de consommation globale de la flotte commercialisée pour les différents constructeurs du marché américain. L'indice CAFE d'un constructeur automobile est la moyenne des consommations (en miles par gallon) de chacun des véhicules de sa gamme, pondéré par ses ventes. Entre 1996 et 2003, la consommation moyenne à atteindre par la flotte de chaque constructeur est de 27,5 miles par gallon pour les voitures particulières (soit 8,6 litres aux 100 km ou 200 g CO₂/km). Une pénalité de 5,5 \$ par voiture vendue et par dixième de mile par gallon de déficit est appliquée.

Parallèlement, des accords ont été signés entre l'Union Européenne et les diverses associations de constructeurs du marché Européen, à savoir les associations de constructeurs européens (ACEA), japonais (JAMA) et coréens (KAMA). Il y est stipulé que les constructeurs automobiles s'engagent à réduire le niveau d'émission moyen de dioxyde de carbone de l'ensemble de leur gamme de 186 g/km en 1995 à 140 g/km en 2008, avec un objectif de 120 g/km en 2012 sur cycle normalisé européen. Les émissions en dioxyde de carbone d'un véhicule étant, en première approximation, proportionnelles à sa consommation,

cet engagement, s'il est respecté, devrait avoir pour conséquence une consommation d'environ 6 litres (5,3 pour les véhicules diesel) aux 100 kilomètres en l'an 2008 pour un véhicule de gamme moyenne.

b. Evolution de la législation sur les normes

C'est un véritable mélange de gaz qui sort des échappements de nos voitures, mais seule une petite poignée est règlementée : les plus toxiques. Les normes antipollution évoluent régulièrement, pour être plus strictes, mais d'une manière générale, les pays européens, ont été extrêmement lents à mettre en place une législation coercitive. Le catalyseur avait ainsi été rendu obligatoire dans l'état américain de la Californie en 1975. Il était devenu courant en Suisse en 1985, et il est progressivement apparu en Europe sur les voitures de forte cylindrée à la fin des années 1980, mais il n'a été obligatoire sur toutes les voitures neuves qu'au 1er janvier 1993, 18 ans après la Californie. C'était avec la norme Euro 1, et la norme antipollution aujourd'hui en vigueur est Euro 5. Il se passe généralement 4/5 ans entre deux normes, les différentes normes européennes sont entrées en vigueur aux dates suivantes.

Tableau I. 1: Date de mise en application des différentes normes Euro

Euro 1	01/01/1993
Euro 2	01/07/1996
Euro 3	01/01/2000
Euro 4	01/01/2005
Euro 5	01/09/2009
Euro 6	01/09/2014

L'entrée en vigueur d'une nouvelle norme antipollution se fait toujours en deux temps. Les dates annoncées plus haut indiquent le premier temps, celui à partir duquel il n'est plus possible d'homologuer une voiture neuve qui ne respecte pas la nouvelle norme. Mais il y a un second temps, un délai, qui donne aux constructeurs le droit de continuer à vendre des voitures qui ne respectent pas encore la nouvelle norme, mais qui sont d'un type déjà réceptionné. Les émissions de polluants sont mesurées durant un cycle de conduite normalisé appelé *NEDC (New European Driving Cycle)* qui dure 20 minutes. Il comprend une première phase de conduite typée "ville" suivi d'une phase de conduite plus rapide typée "route". La

vitesse moyenne durant ce cycle est de 33 km/h. Dans le cas des moteurs Diesels, le tableau suivant illustre les spécifications requises par les différentes normes Euro.

Tableau I. 2: Normes Euros de 1 à 6

Norme	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Oxydes d'azote (NO_x)	-	-	500	250	180	80
Monoxyde de carbone (CO)	2720	1000	640	500	500	500
Hydrocarbures (HC)	-	-	-	-	-	-
HC + NO_x	970	900	560	300	230	170
Particules (PM)	140	100	50	25	5	5
Particules (P)*	-	-	-	-	-	-

() Nombre de particules. Une valeur limite doit être définie au plus tard pour la date d'entrée en vigueur de la norme Euro 6.*

c. Les solutions techniques

Il existe deux voies principales de réduction des émissions de CO₂ dans le secteur des transports. La première voie porte sur l'utilisation de carburants présentant un faible niveau d'émissions de CO₂ en terme de bilan « puits à la roue ». La seconde consiste à réduire la consommation, par différents biais. Jusqu'à présent, les efforts sont portés sur la résistance à l'avancement du véhicule. Elle a été réduite grâce aux travaux sur les pneumatiques et l'aérodynamique, et il s'agit maintenant en priorité de réduire le poids du véhicule, et d'améliorer le rendement du moteur thermique et de la chaîne de traction.

d. Filières Carburants à faible niveau d'émission de CO₂

Un des moyens les plus efficaces pour réduire les émissions de CO₂ des transports consiste à les faire fonctionner à partir de carburants à faible teneur en carbone, ou plutôt dont le cycle de vie, dit « du puits à la roue », génère peu d'émission de CO₂.

Ainsi, l'emploi du gaz naturel nécessite peu d'adaptation par rapport au moteur thermique existant. L'indice d'octane élevé qui le caractérise (de l'ordre de 130) permet même des modifications optimisant le rendement moteur. Avec son faible rapport de carbone sur hydrogène, il peut permettre des réductions conséquentes des émissions de dioxyde de

carbone par rapport à un carburant conventionnel. Un moteur au gaz naturel peut prétendre à une réduction des émissions allant de 5 à 10 % par rapport à un moteur diesel. Pour finir, on dispose de ressources importantes de gaz naturel, estimées aux alentours de 200 ans de production aux conditions actuelles et dont la répartition géographique est différente de celle du pétrole.

Les biocarburants présentent également un faible bilan d'émission du puits à la roue, car leur production implique la création de « puits de carbone », c'est-à-dire des plants de cultures qui absorbent le gaz carbonique.

L'éthanol et le méthanol constituent des alternatives à l'essence, tandis que l'ester de méthyle et l'ester de diméthyle (EDM) peuvent remplacer le carburant diesel. Cependant, les caractéristiques de ces biocarburants sont sensiblement différentes de celles des carburants conventionnels. Afin de mettre en évidence les différences de propriétés thermo-chimiques des biocarburants par rapport à leurs équivalents pétroliers, un inventaire de ces caractéristiques est dressé dans les tableaux suivants.

Tableau I. 3: Comparaison des caractéristiques : bioéthanol-biométhanol-essence

Caractéristique	Ethanol	Méthanol	Essence
Formule Chimique	C_2H_5OH	CH_3OH	C_8H_{18}
Masse Molaire [kg/kmol]	46	32	111
Indice d'Octane (RON)	109	110	97
Indice d'Octane (MON)	92	92	86
Indice de Cétane	11	5	8
Densité [kg/l] à 15°C	0,8	0,79	0,75
PCI [MJ/kg] à 15°C	26,4	19,8	41,3
PCI [MJ/l] à 15°C	21,2	15,6	31
Rapport stoechiométrique (Air/Carburant)	9,0	6,5	14,7

Tableau I. 4: Comparaison des caractéristiques : EMHV-EEHV-Diesel

Caractéristique	BioDiesel	DME	Diesel
Formule Chimique	Methyl Ester	CH_3OCH_3	$C_{12}H_{26}$
Masse Molaire [kg/kmol]	296	46	170-200
Indice de Cétane	54	55-60	50
Densité [kg/l] à 15°C	0,88	0,67 (à 20°C)	0,84
PCI [MJ/kg] à 15°C	37,3	28,4	42,7
PCI [MJ/l] à 15°C	32,8 (à 20°C)	18,8	35,7
Rapport stoechiométrique (Air/Carburant)	12,3	9	14,3

Du fait de ces propriétés, l'architecture et la commande des moteurs doivent être adaptées pour utiliser les biocarburants. C'est bien souvent à leur avantage, car leur indice d'octane (pour les équivalents Essence) et de cétane (dans le cas des carburants Diesel) autorisent de meilleurs rendements de combustion. Cependant, ces carburants présentent en premier lieu des pouvoirs calorifiques faibles par rapport à leur équivalent pétrolier, ce qui se traduit par une consommation plus importante à même niveau de puissance produit, ainsi qu'une dégradation des performances du véhicule. Par ailleurs, l'adaptation très spécifique d'un moteur à un type de carburant peut poser des problèmes de souplesse dans l'usage du véhicule, par rapport à la disponibilité de ce carburant notamment.

Mais de l'avis général, l'hydrogène reste le carburant d'avenir, car sa combustion ne génère que de la vapeur d'eau. Suivant sa filière de production, le bilan global d'émission de CO₂ peut-être extrêmement intéressant, particulièrement si l'on utilise l'énergie nucléaire ou des énergies renouvelables.

L'emploi des carburants propres peut réduire considérablement les émissions de CO₂ dans les transports, mais l'absence d'infrastructure d'approvisionnement et, pour certains d'entre eux, la difficulté de leur stockage embarqué restent un frein majeur à leur diffusion. Cependant, la filière biodiesel présente aujourd'hui un potentiel important tant dans le domaine de la recherche que dans la production.

4. Utilisation des biodiesels dans les moteurs à combustion interne

Les biodiesels apparaissent comme des produits prometteurs pour le remplacement des combustibles fossiles à court terme puisqu'ils sont renouvelables, biodégradables et ils viennent des ressources agricoles présentes dans la plupart des pays producteurs. En dehors des éléments qu'on vient de citer, l'utilisation des biodiesels présente plusieurs avantages pour le moteur :

- ils ne contiennent pratiquement pas de soufre. (0.001 % massique),
- ils diminuent considérablement les émissions de suie,
- en combustion, les biodiesels émettent la même quantité de CO₂ que les plantes en ont absorbé dans leur croissance. (boucle le cycle CO₂),
- ils ne contiennent aucun benzole ou d'autres composants cancérigènes polyaromatiques,

- ils ont des capacités de lubrification intéressantes et donc peuvent contribuer à augmenter la durée de vie du moteur,
- Le biodiesel a un point d'inflammabilité inférieur à celui du diesel de pétrole.

Contrairement au diesel de pétrole, ils sont composés d'Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV) ou d'Esters Ethyliques d'Huiles Végétales (EEHV). Comme on l'a vu précédemment, ces Alkyls Esters ont des propriétés comparables à celles du gazole ce qui fait qu'ils sont préférables par rapport aux huiles végétales et ont des intervalles de distillation compris entre 320°C à 350°C, les situant au niveau des fractions les plus lourdes du gazole.

Le tableau suivant illustre un comparatif des différentes propriétés thermophysiques entre un gazole, un EMHV et de l'huile de colza.

Tableau I. 5: Comparaison des caractéristiques : Diesel-huile de Colza-EMHV

Caractéristiques	Gazole	Huile de colza	EMHV
Densité à 15°C	0.82-0.86	0.92	0.8
^a Indice de cétane	> 49	35	51
^b Point d'éclair °C	> 55	-	185
^c PCI (MJ/l)	35.3 - 36.3	34.3	33.2
Viscosité à 40°C (mm ² /s)	2 - 4.5	30.2	4.5

^a Indice de cétane : caractérise le délai d'auto inflammation ; minimum légal : 48 pour les véhicules, ^b Point éclair : température à partir de laquelle les vapeurs dégagées sont inflammables, ^c PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur.

La filière, dite oléagineuse, transforme une huile végétale, souvent de colza, en un ester méthylique d'huile végétale (EMHV), aussi appelé biodiesel. Un taux de 5% de biodiesel peut être mélangé au diesel classique sans que des adaptations de moteurs ne soient nécessaires. Un tel mélange (7%) est d'ailleurs déjà disponible en France. L'Allemagne et l'Autriche ont eux mis à disposition des pompes spécifiques contenant du biodiesel pur utilisable seulement par des véhicules équipés de moteurs adaptés.

Le Brésil et les Etats-Unis sont les plus gros producteurs de bioéthanol au monde (respectivement 38 % et 24 % de la production mondiale en 2001). 40% du parc automobile brésilien consomme de l'éthanol pur ou en mélange avec l'essence. La Suède est le plus gros consommateur européen d'éthanol qui est distribué à la pompe en mélange à 5 % et 85 % ou pur à destination d'autobus adaptés. Une grande partie de l'éthanol consommé en Suède est importée du Brésil. En France et en Espagne, l'éthanol est principalement utilisé sous forme d'ETBE incorporé à 15% dans l'essence.

Toutefois, l'utilisation des biodiesels est réglementée par des normes européennes que l'on peut remarquer dans le tableau suivant :

Tableau I. 6: Normes européennes EN 14214

Norme Européenne EN 14214 / Biodiesel



Propriétés	Unités	Min.	Max.	Méthodes d'essai
Densité à 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Indice de cétane mesuré	-	51,00	-	EN ISO 5165
Viscosité cinématique à 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Point d'éclair	°C	101	-	ISO / CD 3679
Résidu de carbone (sur 10% du résidu de distillation)	% m/m	-	0,30	EN ISO 10370
Stabilité à l'oxydation à 110°C	hrs	6	-	pr EN 14112
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)	classification	Classe 1		EN ISO 2160
Esters	% m/m	96,50	-	EN 14103
Eau	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Cendres sulfatées	% m/m	-	0,02	ISO 3987
Soufre	mg/kg	-	10	-
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0,50	pr EN 14104
Indice d'iode	-	-	120	pr EN 14111
Linoléate de méthyle	% m/m	-	12,00	pr EN 14103
Esters méthyliques polyinsaturés	% m/m	-	1,00	-
Méthanol	% m/m	-	0,20	pr EN 14110
Glycérides				
Monoglycérides	% m/m	-	0,80	
Diglycérides	% m/m	-	0,20	
Triglycérides	% m/m	-	0,20	pr EN 14105
Glycérol libre	% m/m	-	0,02	
Glycérol total	% m/m	-	0,25	
Métaux alcalins (Na, K)	mg/kg	-	5	pr EN 14108, pr EN 14109
Phosphore	mg/kg	-	10	pr EN 14107
Contamination totale	mg/kg	-	24	EN 12662

a. Système d'injection des moteurs diesels

Les moteurs diesels sont classés selon le type d'injection et de chambre de combustion qui les équipent.

Deux grandes familles de types de combustion existent :

- ✚ L'injection directe, qui désigne tous les procédés ne comportant pas de fractionnement de la chambre de combustion (l'injecteur pulvérise le combustible directement dans la chambre principale du cylindre).
- ✚ L'injection indirecte, regroupant les différentes solutions de chambres de combustion divisées (l'injecteur pulvérise le combustible dans une chambre auxiliaire où a lieu le début de combustion), les gaz rejoignant ensuite la chambre de combustion principale à travers un passage ou des canaux de liaison.

En effet, la pompe d'injection doit refouler sous pression vers chaque injecteur un volume précis de combustible, à l'instant prévu, et pendant une durée déterminée, à travers un circuit hydraulique comprenant soupape de refoulement, raccord et conduite haute pression. Pour se faire, certaines conditions doivent être respectées :

- ✚ Le dosage doit correspondre très exactement aux besoins du moteur (suivant la charge),
- ✚ Il doit être rigoureusement égal pour chaque cylindre du moteur,
- ✚ L'injection doit s'effectuer à un instant très précis,
- ✚ L'injection doit se produire pendant un laps de temps très court et sans égouttement ultérieur,
- ✚ La précision dans l'usinage de la pompe, notamment des pistons et des cylindres, doit être très poussée :
 - la pression instantanée peut atteindre une valeur très élevée ≥ 100 MPa,
 - la quantité de combustible à refouler par coup de piston est très variable suivant les types de moteurs.

Cependant, la bonne pulvérisation du carburant aussi bien dans les moteurs diesels classiques que dans les autres types de moteurs diesels reste une étape clef pour obtenir une combustion de qualité. La nature du carburant utilisé à travers ses propriétés chimiques (au premier ordre nombre de cétane) mais également ses propriétés physiques (viscosité, tension de vapeur,...) modifient considérablement les caractéristiques de jet, tels que l'angle de spray et la profondeur de pénétration, qui sont de bons indicateurs de la préparation du mélange hors aérodynamique de chambre. Ces modifications des propriétés physico chimiques des carburants vont donc avoir pour effet de modifier le délai d'auto-inflammation (au travers du mélange et de la chimie). En outre, d'autres propriétés comme la vitesse du son, sont importantes car elles ont un effet direct sur le temps nécessaire pour la mise sous pression à la pompe d'injection des carburants qui doivent circuler le long de la ligne d'injection jusqu'à la buse de l'injecteur.

b. Impact des huiles végétales pures sur un moteur

Les moteurs diesels ont été conçus au départ pour fonctionner avec de l'huile d'arachide. Cependant, les huiles végétales en tant que telles, présentent des caractéristiques thermophysiques qui ne sont pas viables pour les moteurs diesels modernes qui sont essentiellement à injection directe. Et ceux du fait :

- de leur forte viscosité,
- de leur température de fusion assez haute,
- de leur indice cétane faible,
- de leurs mauvaises caractéristiques à froid.

Il est donc nécessaire de les transformer. Des expériences ont aussi montré une baisse de performance des moteurs diesels en raison des dépôts constatés sur les injecteurs et sur les pistons etc...

Pour un moteur diesel moderne, l'utilisation directe de l'huile de colza pure conduit aux constats suivants :

- Doublement de production de CO,
- Les émissions d'hydrocarbures sont multipliées par 4,
- Réduction des émissions de NOx de 25% environ qui est due aux températures de combustion qui sont moins élevées,
- Forte augmentation de particules jusqu'à 140%, d'aldéhydes et cétones de 30 à 330%.

Ceci étant dit, l'utilisation de préchambre de combustion permettrait de réduire les émissions mais aussi améliorerait la performance du moteur.

c. Impact des Alkyles Esters sur la performance des moteurs diesels

Les Alkyles Esters ont des caractéristiques voisines à celles du gazole. Comme le montre le tableau suivant dans le cas des esters méthyliques, leurs indices cétane sont comparables au diesel de pétrole et répondent aux normes européennes.

Tableau I. 7: Caractéristiques de différents EMHV

Caractéristiques	EMHV de Colza	EMHV de Soja	EMHV de Tournesol	EMHV de Palme	Spécifications EN 14214
Indice de Cétane	50	48.1	49	54	≥51
Indice d'Iode	111	133	134	45	≤120
Point d'écoulement	-9	-3	-7	+13	

L'indice de cétane est un nombre adimensionnel qui caractérise la capacité du carburant à s'enflammer rapidement après avoir atteint la température d'auto inflammation. Pour assurer un bon déroulement de la combustion dans le moteur Diesel (contraintes mécaniques et thermiques modérées, bruit modéré), il faut un indice de Cétane élevé.

Généralement, plus l'indice cétane (CN) est élevé, plus la qualité d'ignition du carburant est meilleure et vice versa. Le CN d'un composé pur dépend de sa structure. Ainsi, le CN d'un

mélange dépend de la nature des composés constituant le mélange. Le CN augmente avec la longueur de la chaîne mais aussi avec la saturation de cette dernière. Les composés trouvés dans le biodiesel, comme le palmitate de méthyle et le stéarate de méthyle, ont un haut CN (respectivement 85.9 et 101 ; *Gerhard Knothe (2008)*), tandis que le linolenate de méthyle a un CN très bas de 27.2. La réduction des émissions de NO_x est liée à l'augmentation de l'indice cétane CN.

En plus de leurs indices cétane assez intéressants, ils offrent une bonne aptitude au mélange avec le gazole. Des tests d'usures, ont montré que l'usage à des teneurs de 2 à 5 % volumique d'ester méthylique de colza réduit considérablement l'usure des composants métalliques en contact direct avec le carburant. Un mélange gazole-EMHV à 5% est distribué de façon banalisée et les EMHV à 30% sont distribuées sur les flottes captives.

Les caractéristiques à froid des Alkyles Esters sont généralement voisines de celles du gazole, mais restent inférieures à celles-ci en hiver par exemple. De même que leurs pouvoirs calorifiques inférieurs sont plus faibles que celui du gazole (environ 5 à 11%), ce qui fait que pour le même nombre de kilomètres parcourus, il faut consommer plus de EMHV que de gazole. Cependant, l'utilisation à 5% d'EMHV en tant que additif, n'induirait aucune modification sur le moteur. Des études faites par l'IFP-EN, ont montré qu'à ce degré de mélange il n'y a aucune incidence sur les caractéristiques de combustion et d'injection, ni sur le comportement en endurance, ni sur le fonctionnement des systèmes post-traitement. En dépit d'une bonne matrice de compatibilité produit-matériaux, une augmentation de la consommation en carburant de l'ordre de 0.3% a été constatée. On pourra noter aussi que les EMHV améliorent le pouvoir lubrifiant des gazoles désulfurés.

En effet ils ont une action positive sur les émissions de particules, d'hydrocarbures imbrûlés et de CO₂. Ils ont l'avantage de ne pas comporter de soufre ni d'aromatiques. En revanche, leurs températures de combustion sont plus élevées favorisant ainsi la formation de NO_x. Cependant les EMHV contribuent à la réduction des gaz à effet de serre. Mais comparés aux EEHV, leur impact sur l'environnement est plus important. Des essais sur moteurs réels (Audi 80Diesel, 4 cylindre à injection directe ; *Makarevicienne et Janulis (2003)*) l'ont montré sur la base des émissions en NO_x, CO, d'hydrocarbures imbrûlés et de particules, mais aussi en terme de biodégradabilité dans de l'eau. Un mélange de diesel et EEHV à 50% a montré, comparativement au diesel classique une réduction des émissions de l'ordre de 1.2% pour les NO_x, de 1.8% pour les CO, de 18% pour les hydrocarbures imbrûlés et de 45% pour les particules.

Les esters méthyliques d'acide gras sont relativement instables au stockage. Comme toutes les huiles et graisses, ils s'oxydent lentement en présence d'oxygène. Les composés ainsi produits (acides, et dépôts corrosifs) peuvent endommager les pompes d'alimentation et le système d'injection d'un moteur. C'est pourquoi la stabilité à l'oxydation des biodiesels est un critère de qualité très important, et doit être déterminée régulièrement. Le processus d'oxydation peut être retardé par l'ajout d'antioxydants. Des études menées sur différents mélanges esters méthyliques d'acide gras (B5, B20, EMC...) par un institut canadien (L'impériale, 2009) ont permis de montrer que l'ajout d'additifs comme le tert-butylhydroquinone (BHT) et le mélange de phénols/amines stériquement entravés permettrait d'améliorer la stabilité de stockage.

III. Les Biocarburants

1. Les différents types de Biocarburant et leurs origines

Il existe plusieurs types de biocarburant qui proviennent de plusieurs matières premières diverses. Nous nous contenterons de citer les plus répandus et présentant un développement important ces dernières années :

➤ **BIOETHANOL**

Un biocarburant qui est produit par fermentation de matières organiques riches en sucre.

Source : Betterave, Canne à sucre, Blé, Maïs, Pomme de terre, Cellulose...etc.

➤ **BIODIESEL**

Un carburant obtenu à partir d'huile végétale ou animale transformée par un procédé chimique appelé très souvent trans-estérification. Les biodiesels tentent de concurrencer les huiles végétales utilisées à l'état brut et le carburant à base de pétrole, c'est-à-dire le diesel classique

Source : Colza, Tournesol, Soja, Palme, Huiles de friture, Graisses animales...etc.

2. Disponibilité des matières premières

Entraînée par les pays en développement, la production mondiale d'huiles végétales devrait augmenter de plus de 30 % d'ici 2020 (*source : perspectives agricoles de l'OCDE et de FAO 2011-2020*). Malgré tout, en terme de taux de croissance annuelle, la production connaîtra un ralentissement par rapport à la décennie écoulée. Pour autant, la Malaisie et l'Indonésie, où les restrictions en matière d'utilisation des terres et la réglementation environnementale devraient devenir plus contraignantes, verront leur production cumulée d'huile de palme progresser de presque 45 %, ce qui portera leur part de la production mondiale à 36 %. D'autres pays contribueront fortement à la croissance de la production d'huile végétale, notamment la Chine, l'Argentine, l'Union européenne et le Brésil. L'expansion de la production prévue au Canada, en Fédération de Russie et en Ukraine mérite aussi d'être mentionnée. Aux États-Unis et en Inde, la croissance devrait être modeste.

La demande d'huile végétale à des fins non alimentaires (notamment pour produire du biodiesel) devrait être à l'origine d'environ un tiers de l'augmentation de la consommation mondiale. D'ici 2020, la production de biodiesel représentera 15 % de la consommation mondiale, alors qu'elle représentait 10 % durant la période de référence de 2008-10 (figure I.1). Le relèvement des taux d'utilisation imposés dans les pays développés, ainsi que la production croissante de biodiesel dans certaines nations en développement, stimulent cette augmentation. En Union européenne, la demande provenant de l'industrie du biodiesel devrait quasiment doubler. D'ici 2020, l'utilisation d'huile végétale par l'industrie européenne du biodiesel devrait représenter plus de la moitié de la consommation totale de l'Union européenne. Bien que l'on s'attende également à ce que le biodiesel dope la demande aux États-Unis et au Canada, son rôle restera toutefois beaucoup plus limité dans ces deux marchés. L'Argentine continuera de développer son industrie du biodiesel axée vers l'exportation, de sorte que, d'ici 2020, cette industrie, soutenue par le système de taxes à l'exportation en place, représentera 72 % de sa consommation nationale. La demande de diverses matières premières à base d'huile émanant des producteurs de biodiesel devrait également augmenter dans plusieurs autres pays en développement d'Amérique du Sud (Brésil, Colombie et Pérou) et d'Asie (Inde, Indonésie, Malaisie et Thaïlande), cette expansion étant essentiellement destinée à satisfaire leurs besoins internes. La figure suivante illustre la part de la consommation d'huile végétale utilisée dans la production de biodiesel dans plusieurs pays sélectionnés.

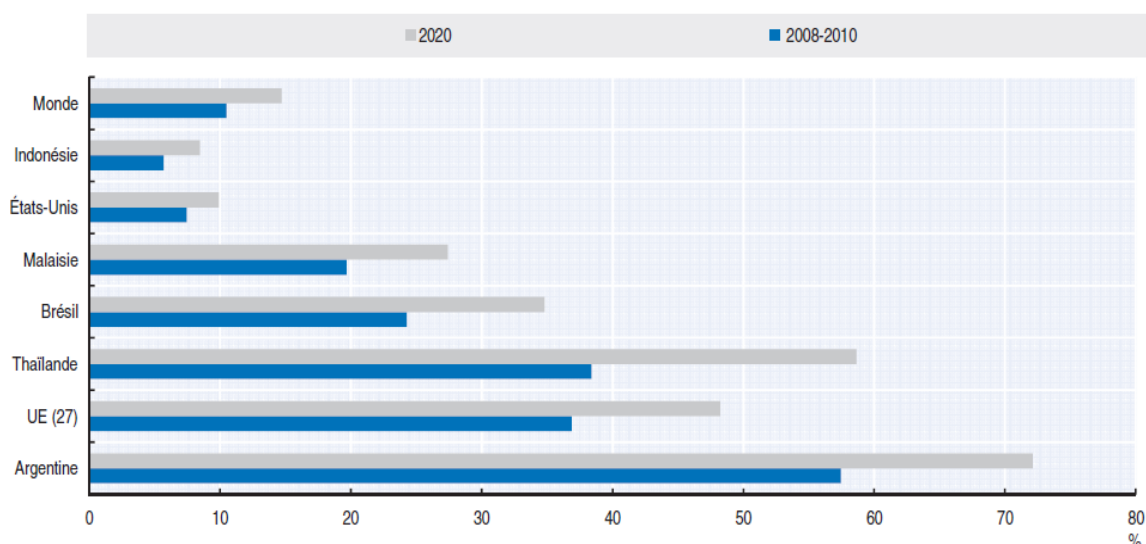


Figure I. 1: Part de la consommation d'huile végétale utilisée dans la production de biodiesel

(Source : perspectives agricoles de l'OCDE et de FAO 2011-2020)

En Europe, la production de Colza représente une part importante devant le soja et le tournesol. Ces huiles végétales dans leur généralité sont essentiellement constituées de triglycérides à hauteur de 95% voire 98% environ.

3. Répartition de la teneur en acide gras de différentes huiles végétales

L'huile végétale est à la base de la production du biodiesel. En principe, il est possible d'utiliser toute sorte d'huile végétale. En Europe on fait plus particulièrement appel à l'huile de colza comme matière première, tandis qu'aux Etats-Unis ou en Amérique du Sud, on privilégie plutôt l'huile de soja. L'utilisation d'huile de palme, de tournesol et de jatropha est également adaptée. Au-delà, les huiles alimentaires usagées et les graisses animales conviennent, en fonction de leur traitement, à la fabrication de biodiesel. Les huiles végétales se distinguent malgré tout par leur composition en acides gras et, donc, dans leur aptitude à pouvoir également être utilisées sous forme de biodiesel pendant la période hivernale. On reconnaît cette caractéristique à la dénommée valeur TLF, température limite de filtrabilité (Cold Filter Plugging Point) qui s'élève à plus cinq degrés pour l'huile de palme et à moins douze degrés pour le biodiesel à base de colza. Selon la valeur TFL, il est possible de définir, dans le cadre de l'utilisation de biodiesel, un intervalle de temps limité (été) en fonction de la

zone climatique, pendant lequel le biodiesel traditionnel sera mélangé à un biodiesel à base d'huile de palme.

En effet, les acides gras sont des molécules caractérisées par une chaîne aliphatique présentant une fonction acide carboxylique à l'une de ses extrémités. Dans les huiles végétales, la chaîne aliphatique contient un nombre pair de carbones compris entre 6 et 24 atomes de carbone. La chaîne aliphatique peut contenir une ou plusieurs insaturations (double liaison) de type *cis* généralement en position 6, 9, 12 ou 15 (par rapport au carbone 1 de la fonction carboxylique). La composition relative en acides gras des huiles de différentes espèces oléagineuses est présentée dans les tableaux suivants. On peut remarquer que cette composition varie fortement en fonction des saisons et des origines.

Tableau I. 8 : Distribution des EMHV dans les différentes huiles végétales

		palmiste	coprah	arachide afrique	arachide amérique du sud	tournesol standard	tournesol oléique	colza érucique	colza PRIMOR	soja	palme
C6:0	caproïque	<0,8	<1								
C8:0	caprylique	2-5	6-10								
C10:0	caprique	3-5	5-10								
C12:0	laurique	44-51	29-54								<0,2
C14:0	myristique	15-17	15-23							<0,2	1-2
C15:0		-	-								
C16:0	palmitique	7-10	6-11	8-13	10-13	5-7	3	3-4	4,5	8-13	43-46
C16:1	palmitoléique	<0,1	<2	<0,3	<0,1	<0,4		-	0,6	<0,2	<0,3
C17:0		-	-	<0,1	<0,1	<0,1		-		-	-
C18:0	stéarique	2-3	1-4	3-4	1-4	4-6	5	1-2	1,5	2-5	4-6
C18:1	oléique	12-18	4-11	48-66	35-41	15-25	83	9-16	60,5	17-26	37-41
C18:2	linoléique	1-4	1-2	14-28	35-41	62-70	9	11-16	21,5	50-62	9-12
C18:3	linoléinique	<0,7	<0,1	<0,3	<0,3	<0,2	traces	7-12	10,3	4-10	<0,4
C20:0	arachidonique	<0,3	<0,2	1-2	1-2	<1		-		<1,2	<0,4
C20:1	éicosénoïque ou gadoléique	<0,5	<0,2	1-2	1-2	<0,5		7-13	0,9	<0,4	
C22:0	béhénique			3-5	3-5	<1		41-52		<0,5	
C22:1	érucique										
C24:0				1-2	1-2						
indice de saponification						188-194		182-193		189-195	190-209

(Source : manuel des corps gras - A. Karleskind coordonnateur - Tec&Doc 1992- chez Marie-Noelle Valla)

IV. Technique de production du biodiesel

Les esters méthyliques d'huile végétale (EMHV) sont obtenus selon la figure I.2 par réaction de trans-estérification des triglycérides avec un alcool à courte chaîne, plus généralement de l'éthanol ou du méthanol. Cette réaction est équilibrée. Elle s'effectue en présence d'un catalyseur.

Les triglycérides des huiles sont des esters de glycérol, encore désigné sous le nom de glycérine, et d'acides gras R-COOH.

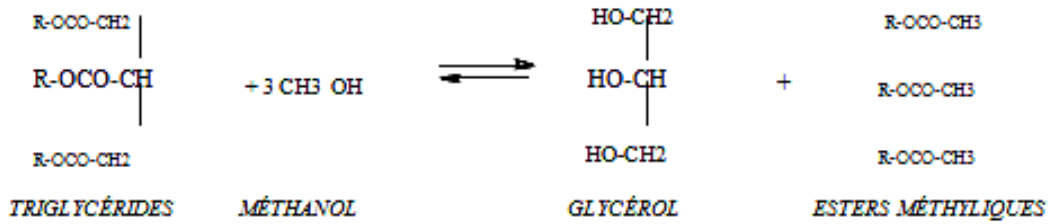


Figure I. 2 : Equation de la réaction de trans-estérification

À l'aide du schéma réactionnel présenté dans la figure I.3 ci-dessous, on visualise bien que la libération du glycérol n'est définitive qu'après les réactions consécutives de trans-estérification des triglycérides en di-glycérides, puis en mono-glycérides et la formation de la troisième molécule d'ester méthylique d'acides gras.

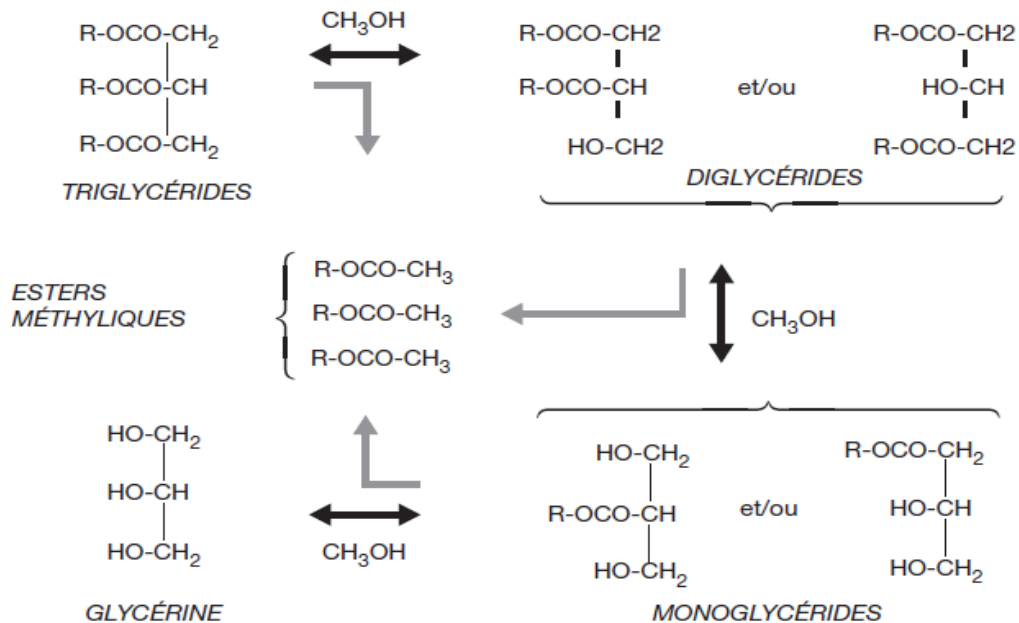


Figure I.3: Schéma détaillé de la réaction trans-estérification

Cette réaction peut être effectuée par catalyse homogène, avec des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel, ou par catalyse hétérogène, avec des catalyseurs totalement insolubles dans les réactifs.

D'autres techniques permettent d'effectuer cette réaction en utilisant des technologies innovantes comme le chauffage par micro-ondes (avec des temps de catalyse fortement réduits) ou par catalyse enzymatique (avec dans ce cas des temps de séjour relativement longs). Il s'agit de technologies peu suffisamment avancées à l'heure actuelle, pour être industrialisées dans un avenir proche.

1. Les procédés de catalyse homogène

À l'heure actuelle, la catalyse homogène est la technique la plus généralement utilisée dans les procédés de production de biodiesel.

a. Les catalyseurs

Trois grandes classes de catalyseurs existent :

- les catalyseurs basiques :
 - hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux alcalins ou alcalino-terreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...),
 - amines de la famille des guanidines, par exemple.
- les catalyseurs acides :
 - acides minéraux : HCl, H₂SO₄,
 - acides sulfoniques,
 - résines échangeuses d'ions (acide fort),
 - zéolithes.
- les autres catalyseurs :
 - alcoolates de titane : Ti (OBu)₄, Ti (OiPr)₄...
 - oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb...

La trans-estérification peut être réalisée par catalyse basique ou acide. Une plus grande réactivité est généralement obtenue en milieu basique.

Les catalyseurs acides sont rarement utilisés du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles. Les alcoolates ou oxydes de métaux sont surtout employés pour la synthèse d'esters d'alcools lourds à partir de différentes coupes d'esters méthyliques d'acides gras.

La soude en solution méthanolique ou le méthylate de sodium sont les catalyseurs les plus souvent retenus pour la production de biodiesel.

b. Les spécifications des matières premières

Les spécifications des huiles végétales et du méthanol qui alimentent la réaction de trans-estérification sont décrites ci-dessous.

➤ Les huiles végétales

Indice d'acide IA (exprimé en mg KOH/g huile) < 1

Teneur en phosphore ≤ 10 ppm

Teneur en eau (% poids) $\leq 0,1$

➤ Le méthanol

Teneur en méthanol (% poids) $\geq 99,85$

Teneur en eau (% poids) $\leq 0,1$.

La production de biodiesel à l'échelle industrielle est bien maîtrisée de nos jours. Il existe plusieurs types de procédés permettant de produire du biodiesels en grande quantité.

c. Les procédés fonctionnant en discontinu

Un exemple de schéma de principe est présenté sur la figure I.4.

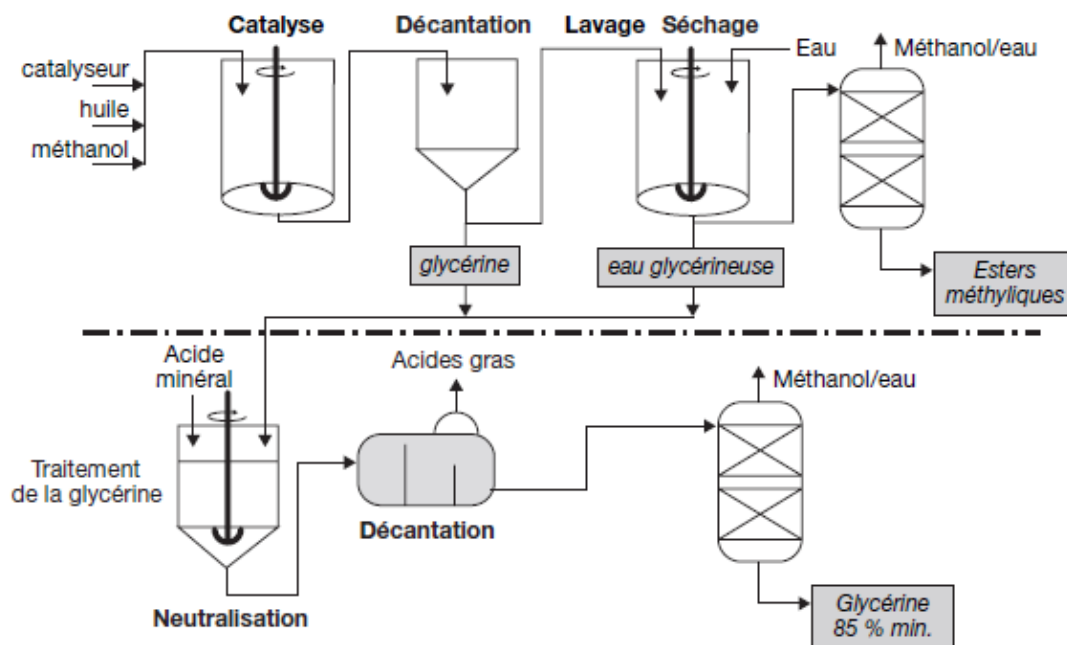


Figure I. 4: Schéma du procédé de catalyse hétérogène fonctionnant en discontinu

L'huile et le méthanol sont introduits dans un réacteur équipé d'un système d'agitation, dont le contenu est porté à une température de 45 à 85 °C, sous une pression absolue maximum de 2,5 bar, avant d'ajouter la solution catalytique.

Le temps de séjour est d'environ une heure pour atteindre l'équilibre thermodynamique de la réaction. À titre d'exemple et en tenant compte des temps de vidange et de remplissage, un réacteur de 15 m³ de capacité utile permet d'atteindre une production annuelle de 80 000 tonnes d'EMHV, généralement considérée comme la limite des procédés en discontinu avec une seule chaîne réactionnelle.

Alors que la réaction de trans-estérification est opérée en discontinu, toutes les opérations en aval de purification des esters sont effectuées en continu.

Les esters méthyliques sont séparés de la glycérine dans un décanteur statique avant d'être introduits dans un deuxième réacteur agité où sont effectuées deux étapes de lavage à l'eau qui permettent d'éliminer les sels et la glycérine résiduelle. Pour améliorer la qualité des esters, un troisième réacteur agité peut être utilisé dans lequel est ajoutée de l'eau acidulée.

Les traces de méthanol et d'eau encore contenues dans les esters sont éliminées par distillation. Le catalyseur basique et les savons se retrouvent essentiellement dans la fraction glycérine. Cette fraction et les eaux de lavage sont réunies puis neutralisées à l'acide chlorhydrique. Elles sont reconcentrées par distillation, après séparation par décantation des acides gras libres libérés au cours de la neutralisation. À noter que la neutralisation conduit par ailleurs à la formation de sels. L'excès de méthanol récupéré est séché avant d'être recyclé. Plusieurs variantes sont possibles avec :

- le remplacement des décanteurs statiques par des centrifugeuses,
- le remplacement des colonnes à distiller par des évaporateurs à film tombant.

Une purification poussée des esters, visant à éliminer totalement les ions métalliques solubles, est réalisable par passage sur un lit de résines échangeuses d'ions. Selon les technologies et le catalyseur choisis, les rendements massiques en esters méthyliques par rapport à l'huile varient de 98,5 à 99,4 %. Les pertes correspondent aux acides gras contenus dans l'huile qui réagissent avec le catalyseur pour former des savons alcalins (réaction de saponification). Les rendements varient donc avec l'indice d'acide de l'huile utilisée (plus celui-ci est élevé, moins bons sont les rendements) et avec la teneur en eau des matières premières, qui est un poison pour le catalyseur et favorise la réaction de saponification.

En respectant les spécifications des charges, les consommations en catalyseur rapportées à la tonne d'huile sont comprises entre 3,6 et 4,4 kg de soude ou entre 3,8 et 4,9 kg pour le méthylate de sodium (disponible en solution à 30 % dans le méthanol).

Une amélioration potentielle des rendements pourrait résider dans le recyclage des acides gras issus de la neutralisation de la glycérine basique. La glycérolyse des acides gras avec la glycérine basique débouche sur la formation d'un mélange de mono, di et triglycérides qui peut être réinjecté dans le réacteur de trans-estérification pour être transformé en esters méthyliques.

Les conditions opératoires de la glycérolyse, permettant d'obtenir un indice d'acide < 3 , sont les suivantes :

- stœchiométrie glycérine/acides gras = 1,25,
- la glycérine brute issue du procédé doit contenir encore suffisamment de catalyseur basique pour répondre aux exigences de la réaction de glycérolyse,
- température comprise entre 200 et 210 °C,
- temps réactionnel de 3 à 4 heures.

À l'issue de ce recyclage d'acides gras, le rendement global du procédé de trans-estérification peut dépasser les 98 %.

d. Les procédés fonctionnant en continu

La capacité des unités construites ces dernières années dépasse souvent les 100 000 t/an, pour les procédés en continu. Les principaux avantages résident, d'une part, dans la réduction sensible de la taille des équipements et par conséquent des investissements et, d'autre part, dans la diminution des coûts opératoires, dont ceux de la main-d'œuvre. Les illustrations présentées ci-dessous ne sont que deux exemples de ce type de procédé. En effet, il en existe plusieurs autres qui reposent tous sur les mêmes bases physico-chimiques et chimiques.

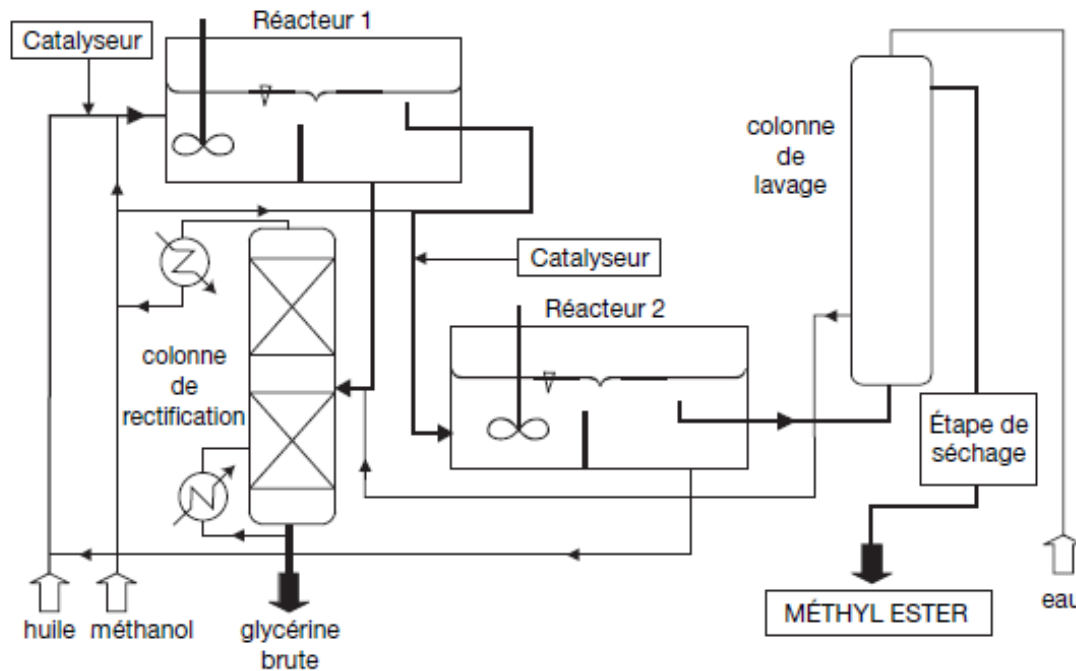


Figure I. 5: Schéma du procédé de catalyse homogène fonctionnant en continu

La réaction de trans-estérification est généralement effectuée dans deux réacteurs en série, de même capacité, avec des temps de séjour optimisés permettant d'obtenir un taux maximum de conversion et une qualité d'esters répondant le mieux possible aux spécifications imposées aux esters carburants. Cette qualité est encore améliorée par lavage à l'eau à contre-courant qui élimine les traces de catalyseur, de glycérine et de méthanol. Enfin, le séchage de l'ester est effectué sous pression réduite entre 40 et 60 mbar à 140 °C.

Il est à noter qu'avec le procédé développé par Cognis, il n'y a pas d'étapes de lavage à l'eau : la purification de l'ester est assurée par une distillation de type flash sous vide.

Les sels basiques, provenant du catalyseur et contenus dans la glycérine brute et les eaux de lavage, sont neutralisés par un acide minéral (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). L'excès de méthanol est récupéré par distillation, au cours de laquelle la teneur en glycérine est amenée à une valeur comprise entre 80 et 90 % par élimination de l'eau.

Comme pour les procédés opérant en discontinu, les rendements en esters méthyliques sont compris entre 98,5 et 99,4 %. Une étape ultérieure de glycérolyse des acides gras pourrait avantageusement augmenter ces rendements.

Les caractéristiques des produits fabriqués sont sensiblement les mêmes que celles obtenues avec les procédés discontinus.

Toujours en respectant la spécification des charges, les consommations en catalyseur rapportées à la tonne d'huile sont sensiblement équivalentes à celles indiquées pour les procédés en discontinu.

e. Les consommations énergétiques

Du fait des conditions opératoires (température, pression) sensiblement comparables entre les procédés opérant en discontinu et en continu, les consommations énergétiques par tonne d'huile traitée sont du même ordre : 900 MJ (utilisation du gaz naturel) pour la production de vapeur auxquelles s'ajoute la consommation en électricité de 30 à 35 kWh.

2. Les procédés de catalyse hétérogène fonctionnant en continu

La catalyse hétérogène présente des avantages significatifs en matière de respect de l'environnement. Elle répond aux critères associés aux nouveaux concepts de « chimie verte », car la pureté des produits obtenus, associée à des rendements de synthèse élevés, conduit à une disparition pratiquement totale de rejets polluants. De plus, l'absence de sels dans les produits de réaction n'impose pas, à la différence de la catalyse homogène, des traitements coûteux de purification, et élargit les possibilités de débouchés industriels de la glycérine, sans avoir à la purifier au préalable.

Comme mentionné précédemment, les procédés, qui utilisent actuellement la catalyse homogène en milieu basique, fonctionnent à catalyseur perdu. Ces choix s'accompagnent d'une complication des processus de purification des deux produits, les EMHV et la glycérine et d'une dépense en consommables, comme par exemple l'acide chlorhydrique employé lors de la neutralisation de la glycérine.

a. Le catalyseur

Le catalyseur développé par l'IFP-EN, qui se présente sous forme d'extrudés est un aluminat de zinc de type spinelle 1 de formule brute $Zn Al_2 O_4$. Sa formule développée est la suivante :

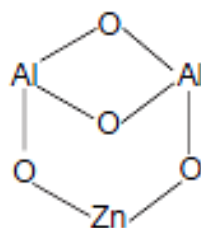


Figure I. 6: Formule développée du catalyseur de type spinelle

Ce catalyseur présente d'une part une grande stabilité dans le temps puisqu'aucune perte d'activité n'est observée après 1 an de fonctionnement, et d'autre part une bonne résistance à l'attrition.

b. La spécification des matières premières

Les spécifications des matières premières sont peu différentes de celles requises en catalyse homogène.

➤ **Les huiles végétales**

Indice d'acide IA (exprimé en mg KOH/g. huile) ≤ 10

Teneur en eau (% poids) $\leq 0,1$

Teneur en phosphore (ppm) ≤ 10

Avec ce type de procédé, même les huiles acides comme celles de palme ou de palmiste peuvent être transformées en esters, sans traitement préalable. De plus, les huiles partiellement raffinées (démucilagination sans neutralisation) sont acceptées comme charges.

➤ **Le méthanol**

Teneur en méthanol (% poids) $\geq 99,85$

Teneur en eau (% poids) $\leq 0,1$

c. Le procédé en continu

Le schéma de principe du procédé est illustré sur la figure I.7. Les deux réacteurs de trans-estérification, installés en série afin que les rendements approchent les 100 % théoriques, sont des réacteurs à lit fixe de catalyseur qui fonctionnent en continu. L'énergie d'activation du catalyseur étant relativement élevée, les températures de réaction sont beaucoup plus importantes que celles imposées en catalyse homogène. Elles se situent entre 180 et 220 °C, avec des pressions comprises entre 40 et 60 bar.

Le ratio méthanol/huile est compris entre 35 et 50 % massique. Le mélange est introduit dans le premier réacteur en respectant un temps de séjour de l'ordre d'une heure. L'effluent, dont la teneur en esters méthyliques avoisine les 95 %, est soumis à une évaporation partielle pour éliminer l'excès d'alcool. Cette façon de procéder a pour effet de favoriser la séparation de la glycérine formée et de déplacer favorablement l'équilibre réactionnel afin d'approcher 100 % de rendement de trans-estérification dans le deuxième réacteur.

La détente en pression de l'effluent en sortie du premier réacteur, ainsi que son contenu calorifique, sont valorisés dans le processus d'évaporation de l'excès d'alcool entre les deux étapes de trans-estérification.

À l'issue de la deuxième réaction de trans-estérification, la totalité de l'excès de méthanol est éliminée par distillation et recyclée. La teneur en esters est supérieure à 98% en poids.

Une ultime étape de purification des esters méthyliques peut consister en l'élimination de la glycérine soluble par passage sur une colonne remplie d'un adsorbant sélectif. La glycérine, est séparée par décantation, sa pureté est supérieure à 98 %, l'impureté principale étant l'eau initialement présente dans les matières premières utilisées.

La glycérine ainsi obtenue présente une qualité supérieure à celle obtenue par les procédés fonctionnant en catalyse homogène, avec notamment l'absence totale de sels solubles. Sans traitement de purification préalable, elle peut être utilisée dans de nombreuses applications à usages chimiques (peintures glycérophtaliques, polyols pour polyuréthane, synthon pour diverses synthèses chimiques d'éthers, d'acétals ou de carbonates).

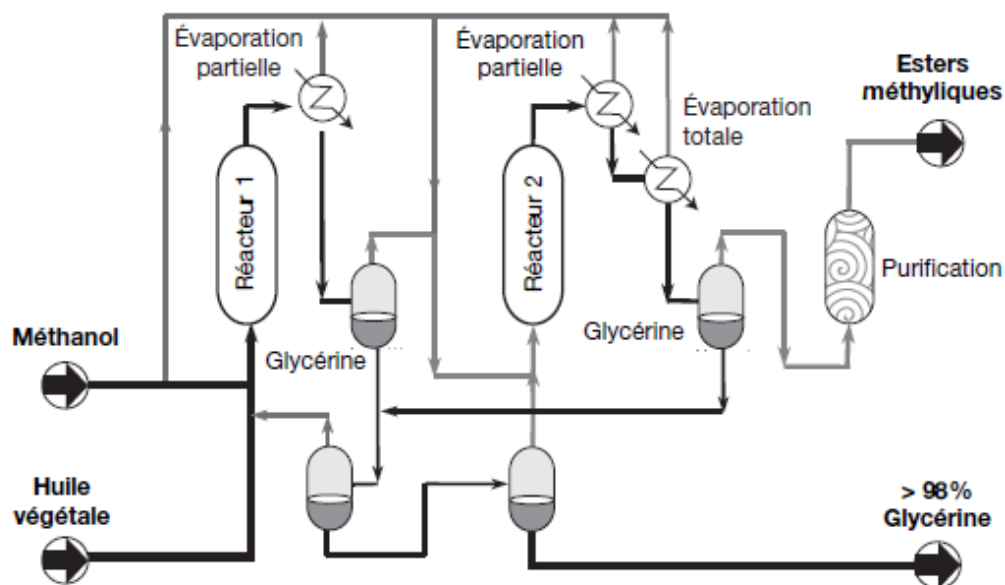


Figure I. 7: Schéma du procédé à catalyse hétérogène fonctionnant en continu

V. Conclusion et contexte

Comme nous l'avons mentionné antérieurement, l'utilisation des biodiesels, en particuliers les esters méthyliques d'acide gras (EMHV) dans les moteurs diesels, nécessite une certaine adaptation de ces moteurs. Le projet français NADIABIO (*New Advanced Diesel Injection Analysis for bio fuels*) s'inscrit dans ce contexte.

Son objectif principal est de fédérer de manière pérenne un réseau complet de compétences industrielles et universitaires autour du thème de l'injection Diesel, cohérentes entre elles, au meilleur niveau international. Permettant ainsi de couvrir l'ensemble de la problématique de l'injection, des caractéristiques chimiques du carburant à la formation des suies en combustion de diffusion. Ce réseau pourra par la suite s'ouvrir vers l'injection directe adaptée au moteur à allumage commandé (essence, alcool...).

Le projet NADIABIO a démarré en 2009 et est prévu pour une durée de trois ans. Il se déroule ainsi :

- Pour les éditeurs de code : pérenniser une place de leader en poursuivant le développement des capacités des modèles actuels.
- Pour les laboratoires :
 - acquérir et mettre au point de nouveaux moyens expérimentaux encore inédits en France,
 - mettre en place une base de données thermophysiques unique dans le domaine des biocarburants, explorant une large gamme de pressions et de températures,
 - développer la formation par la recherche avec trois thésards et l'équivalent de treize chercheurs par an,
 - confirmer une renommée mondiale grâce aux publications issues du programme.

Le projet est subdivisé en plusieurs volets. Le laboratoire LFC-R s'implique dans le volet V11 coordonné par l'IFP-EN. Ce volet a pour but d'étudier voire simuler le comportement des carburants sur la ligne d'injection.

En effet, la modélisation numérique 1D pour simuler le comportement des systèmes d'injection diesel haute pression est aujourd'hui une approche très répandue chez la plupart des acteurs de l'automobile (équipementiers, constructeurs, centres de R&D) car elle représente un outil de support particulièrement efficace de la mise au point des concepts à l'utilisation comme banc d'injection virtuel. Cependant, un certain nombre de limitation

existent à l'heure actuelle et l'objectif de ce volet est d'améliorer les performances de la modélisation 1D des systèmes d'injection diesel haute pression, notamment pour la simulation d'injecteurs fonctionnant avec des agro-carburants.

Le logiciel AMESim étant actuellement une plateforme de référence pour ce domaine d'application, en particulier chez les partenaires du projet, il est tout naturellement retenu comme environnement de simulation pour ce volet.

Afin d'être en mesure d'améliorer significativement la simulation 1D des systèmes d'injection, trois thématiques techniques ont été identifiées comme les plus importantes à traiter dans le cadre du projet :

- les propriétés des carburants
- la méthodologie pour les lignes hydrauliques 1D
- la modélisation 1D du "nozzle"

Le volet V11 s'articule autour de ces trois lots techniques.

Il a pour objectif de disposer d'une base de données des propriétés des fluides pour la simulation 1D plus représentative des conditions thermodynamiques et des différentes compositions rencontrées dans les problématiques de carburants alternatifs à base végétale. En particulier, ce travail s'appuie sur les deux aspects suivants :

- Enrichir la base de données des carburants actuelle en ajoutant des propriétés pour des fluides de synthèse caractérisés par la variation mono-paramétrique de certaines propriétés (vitesse du son, densité, compressibilité ...)
- Étendre les propriétés à l'ensemble des conditions thermodynamiques rencontrées avec le domaine cible suivant : pression de 0,1 à 250 MPa et température de 243,15 à 423,15 K.

En terme de démarche, il est prévu d'exploiter les fluides retenus, soit deux matrices, l'une constituée de 4 carburants de référence et l'autre constituée d'un plan d'expérience de 8 fluides pour être représentatif des variations de propriétés (viscosité, densité, compressibilité, vitesse du son...). La première est donc une matrice de dimension réduite permettant d'avoir un état des lieux du comportement de carburants de "référence", indispensables pour la cohérence des résultats et la comparaison entre gazole "conventionnel" et biocarburants. La deuxième

matrice doit permettre d'obtenir une base de propriétés adaptée pour être en mesure de traiter les différentes compositions de carburants.

Les propriétés visées sont :

- la densité
- la viscosité
- la capacité calorifique
- la vitesse du son
- la tension de vapeur
- la solubilité de l'air

La démarche s'appuie sur des caractérisations expérimentales de ces différentes propriétés. La plage thermodynamique de mesures visée est [0,1 à 250 MPa] pour la pression et [243,15 à 423,15 K] pour la température. Cependant, en cas de difficultés de mise en œuvre expérimentale, une priorité est mise sur les plages [0,1 à 200 MPa] pour la pression et [293,15 à 423,15 K]] pour la température. Ces résultats permettront la mise en place de modèles thermodynamiques qui pourront être validés si besoin dans les conditions les plus extrêmes grâce à des simulations moléculaires. Ces modèles thermodynamiques seront ensuite utilisés pour fournir les tables de propriétés qui seront intégrées dans une bibliothèque de propriétés AMESim sous forme de modèles de représentation et ce pour les deux matrices de fluides décrites plus haut.

Cependant, le projet NADIABIO sera clôturé en septembre 2012 pour être remplacé par le projet DASY. Le fil conducteur est l'impact de l'évolution des systèmes d'injections vers une augmentation des pressions de rail (supérieure à 200 bars), de la réduction des diamètres des trous et des mélanges GTL-Gazole. Ce nouveau projet permettra l'utilisation des acquis du programme NADIABIO :

Il y aura trois volets :

- architecture des systèmes d'injections,
- fonction des buses d'injection,
- formation du mélange et combustion.

Ce travail de thèse s'inscrit naturellement dans ce contexte. Il a pour but de mettre en place des dispositifs expérimentaux de vitesse du son et de densité qui permettront non seulement d'enrichir les bases de données des propriétés des carburants mais aussi de pouvoir effectuer des calculs et corrélations visant à estimer ces différentes propriétés (vitesse du son, densité, compressibilité...) dans les plages de température et de pression qu'on vient de décrire.

Dans les pages qui suivent, nous verrons dans un premier temps les dispositifs expérimentaux de vitesse du son et de densité suivis des résultats obtenus. Ensuite nous aborderons le calcul de propriétés volumétriques de ces différents fluides grâce aux relations thermodynamiques. Enfin nous proposerons des corrélations permettant de déterminer l'ensemble des propriétés thermophysiques notamment la vitesse du son.

Chapitre II : Technique Expérimentale

I. Mesure de vitesse du son

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail pour mesurer la vitesse du son dans un liquide fait appel à une technique ultrasonore, basée sur la propagation d'ondes de fréquences supérieures au domaine audible, mais inférieures au domaine des hypersons, donc comprises entre approximativement 20 kHz et 500 MHz. La mesure de la vitesse de propagation U d'une onde ultrasonore ne présente d'intérêt du point de vue thermophysique que si elle peut s'identifier à la valeur théorique c de la célérité du son, de façon à pouvoir exploiter l'ensemble des relations thermodynamiques. Pour qu'il en soit ainsi, les signaux acoustiques périodiques doivent satisfaire deux contraintes :

- l'une se rapporte à l'amplitude. Lors du passage de l'onde sonore à travers l'échantillon, les déséquilibres périodiques créés doivent être suffisamment petits pour autoriser la linéarisation des lois de l'hydrodynamique, ce qui suppose une amplitude relativement faible,
- l'autre concerne les fréquences autorisées. La fréquence de l'onde doit être bien inférieure à celle des spectres de relaxation de façon à ce que le système puisse toujours être considéré comme localement en équilibre.

En effet, les phénomènes de relaxation sont responsables d'effets dispersifs correspondant à une absorption énergétique des ondes acoustiques se superposant à celle de l'atténuation naturelle et se traduisant par une dépendance de la vitesse avec la fréquence. Des études intensives menées dans les années 1950 - 1975 {**Blitz (1967)**, **Bauer (1965)**, **Gerland (1970)**} ont permis d'identifier les trois causes principales de ces processus de relaxation : la viscosité de cisaillement, la conduction thermique et les contributions moléculaires (degrés de liberté interne, isométrie...). En outre, ces mêmes travaux ont montré que, dans les liquides non associés, ces phénomènes sont réservés au domaine des hyperfréquences et que l'ordre de grandeur de la dispersion de la vitesse des ondes acoustiques due à de tels effets est toujours très faible, la variation de vitesse se limitant à quelques pourcents par rapport à la vitesse expérimentale. Ainsi, pour les hydrocarbures comme pour les biodiesels, il a été constaté l'absence totale de dispersion au delà des voisinages immédiats des points critiques ou triples (quelques dixièmes voire centièmes de degré) lorsque la fréquence de l'onde est choisie dans l'intervalle [0,1 MHz - 10 MHz] assimilable par conséquent au domaine des fréquences nulles.

Les conditions de nos expérimentations ne s'approchent en aucun cas de ces conditions particulières, du fait du mode opératoire retenu (avec notamment des fréquences circonscrites aux alentours de 2-5 MHz).

II. Rappel sur les méthodes générales de mesure de la vitesse ultrasonore

La mesure de la vitesse de propagation des ultrasons dans les fluides peut s'effectuer suivant deux catégories de méthodes communément nommées directes ou indirectes

1. Méthodes indirectes

Parmi les méthodes indirectes, on note l'interféromètre ultrasonique à chemin variable qui est couramment utilisée. Le principe consiste à créer des ondes stationnaires entre un cristal émetteur et un réflecteur placé en vis à vis. En déplaçant le réflecteur et en détectant, à l'aide d'un micromètre, les positions correspondant à la formation et à la destruction des ondes sonores stationnaires, on peut déterminer la longueur d'onde et donc remonter indirectement à la vitesse de propagation. Cette méthode offre l'avantage d'une bonne précision, de l'ordre de 0,05% pour les dispositifs les plus performants, mais requiert le maintien d'un parfait parallélisme entre le transducteur et le réflecteur d'un bout à l'autre du fluide. Il existe d'autres techniques indirectes dites optiques, qui sont basées notamment sur la diffraction de la lumière, qui permettent d'obtenir la vitesse ultrasonore grâce à la longueur d'onde ou à l'angle de diffraction de la lumière. Ces méthodes dites optiques ne sont pas très performantes avec les fluides de forte opacité.

En outre on peut noter l'existence d'une méthode basée sur les phénomènes de résonance qui sont surtout mis en œuvre dans le cas des gaz. Cette technique consiste, après excitation par un signal acoustique, à rechercher la fréquence de résonance du fluide contenu dans la cellule dénommée résonateur. A partir des caractéristiques géométriques du résonateur, de la valeur de la fréquence excitatrice de résonance et des solutions numériques de l'équation aux valeurs propres associées à l'équation de propagation, on peut définir la vitesse du son à travers le fluide. Il s'agit d'une méthode performante de mesure de la vitesse de propagation des ultrasons avec une excellente précision. Cependant c'est une méthode difficile à mettre en œuvre en raison de nombreuses difficultés techniques à maîtriser. Son usage est restreint aux pressions modérées (15 à 20 MPa) car les déformations mécaniques engendrées par les pressions supérieures sur le résonateur en plus de l'état dense de l'échantillon, entraînent une perte d'acuité de la résonance ainsi qu'une forte augmentation de l'incertitude. Cette technique correspond majoritairement aux études menées sur la caractérisation des gaz purs ou des gaz naturels.

2. Méthodes directes

Il s'agit de méthodes impulsionnelles qui reposent sur un même principe de base. Un élément transducteur transforme une excitation électrique en onde ultrasonore (impulsion de type Dirac régulièrement répétée) qui se propage dans un fluide pour être ensuite retransformée en signal électrique soit par un transducteur placé en regard de l'émetteur (méthode par transmission), soit par le même transducteur (méthode par réflexion).

Les méthodes directes diffèrent principalement par les procédés d'évaluation des temps de propagation de l'onde ultrasonore au sein des fluides. Ces temps de transit à travers le fluide peuvent être obtenus par chronométrie, grâce à un oscilloscope ou par recouvrement d'échos, technique décrite à l'origine par **May (1958)**, puis reprise par **Mc Skimin (1961)** et améliorée par **Papadakis (1964)**.

III. Techniques expérimentales de mesure de vitesse du son

Pendant le travail de thèse, afin d'effectuer des mesures efficaces et précises de vitesse du son pour les produits de NADIABIO comme sur certains composés (ester méthylique d'acide gras), nous avons retenu la méthode directe (impulsionnelle à longueur fixe). En effet, nous sommes inspirés de la technique décrite par **Lagrabette (1998)**, que nous avons améliorée pour mieux répondre aux exigences du projet qui est d'effectuer des mesures pour des pressions variant de la pression atmosphérique jusqu'à 250 MPa.

Dans ce qui suit, nous verrons les différentes modifications apportées ainsi que les caractéristiques de cette technique.

1. Rappel sur la technique impulsionnelle

Il s'agit d'une méthode de mesure directe dans laquelle on utilise des transducteurs sous forme de disques en céramique ferromagnétique. Ces céramiques ont des fréquences qui peuvent varier de 1 à 10 MHz suivant leur épaisseur.

Le transducteur reçoit un signal électrique, émis par un générateur d'impulsions de type Dirac, qu'il transforme en onde acoustique qui peut se propager dans le fluide étudié. Le signal émis peut être réfléchi par un réflecteur placé en regard du transducteur avant d'être reçu par ce dernier. Dans ce cas, l'élément piézoélectrique joue un rôle d'émetteur et de

récepteur à la fois, on parle alors de méthode par réflexion. Dans le cas d'une transmission, le signal émis par le premier transducteur est envoyé à un second placé en vis-à-vis avant d'être converti par la suite en énergie électrique pour être transmis directement au générateur multifréquence.

La vitesse du son correspond alors au rapport entre la longueur séparant les deux céramiques piézoélectriques et le temps de transit de l'ultrason à travers le fluide entre l'émission et la réception. L'écho est récupéré par un oscilloscope, qui permet de mesurer directement le temps Δt avec une bonne précision. Quant à la longueur, elle est soit fixe et préalablement étalonnée soit variable et directement mesurée.

2. Descriptif de l'appareillage de mesure de vitesse du son

Conscient de la difficulté d'obtenir des données bibliographiques sur les différents biodiesels dans la gamme de température et de pression correspondant à nos expériences, il a été convenu de mettre au point deux dispositifs expérimentaux à températures variables, l'un à pression atmosphérique par une technique absolue et l'autre à haute pression (0,1 à 250 MPa). Les résultats des mesures effectuées avec le premier dispositif à pression atmosphérique permettent entre autre de confirmer les mesures obtenues avec le second à 0,1 MPa et éventuellement jouer le rôle de valeurs de référence pour l'étalonnage.

2.1 Dispositif expérimental sous haute pression (HP) :

La méthode mis au point pour effectuer les mesures de vitesse ultrasonore, dans les liquides sous très haute pression et à températures variables, est basée sur une technique par transmission. Dans cette technique, la vitesse du son est déterminée par chronométrie directe du temps de transit d'un ultrason à travers l'échantillon situé entre deux céramiques piézoélectriques. Dans le but de réduire l'influence de la pression qui peut être significative sur la gamme examinée (0,1 à 250 MPa), le support des capteurs acoustiques est entièrement immergé dans une cellule autoclave en acier inoxydable. Cette cellule à haute pression qu'on peut distinguer dans la figure II.1 est fermée à son extrémité supérieure et dispose de trois orifices usinés dans sa surface latérale. La cellule est connectée à une pompe volumétrique par l'intermédiaire d'un tube en acier conçu pour supporter des pressions très élevées (250 MPa). L'uniformité thermique de la cellule haute pression est assurée par un bain thermorégulé.

La mesure du temps de transit de l'onde entre deux échos successifs permet de déterminer la vitesse ultrasonore. Dans cette méthode, les excitations électriques produites par le générateur

multifréquence sont transmises à une des céramiques afin de générer un ultrason qui transite dans l'échantillon à étudier. Les premier et deuxième échos reçus par le récepteur sont alors affichés sur un oscilloscope numérique avec stockage de mémoire. Le temps effectué par l'ultrason pour un aller et retour dans l'échantillon est déduit de la mesure de l'intervalle de temps entre ces échos en utilisant la base de temps de l'oscilloscope. La longueur du chemin parcouru a été déterminée grâce à une méthode de calibration que l'on décrira plus tard. Le schéma suivant représente le dispositif expérimental dans sa globalité.

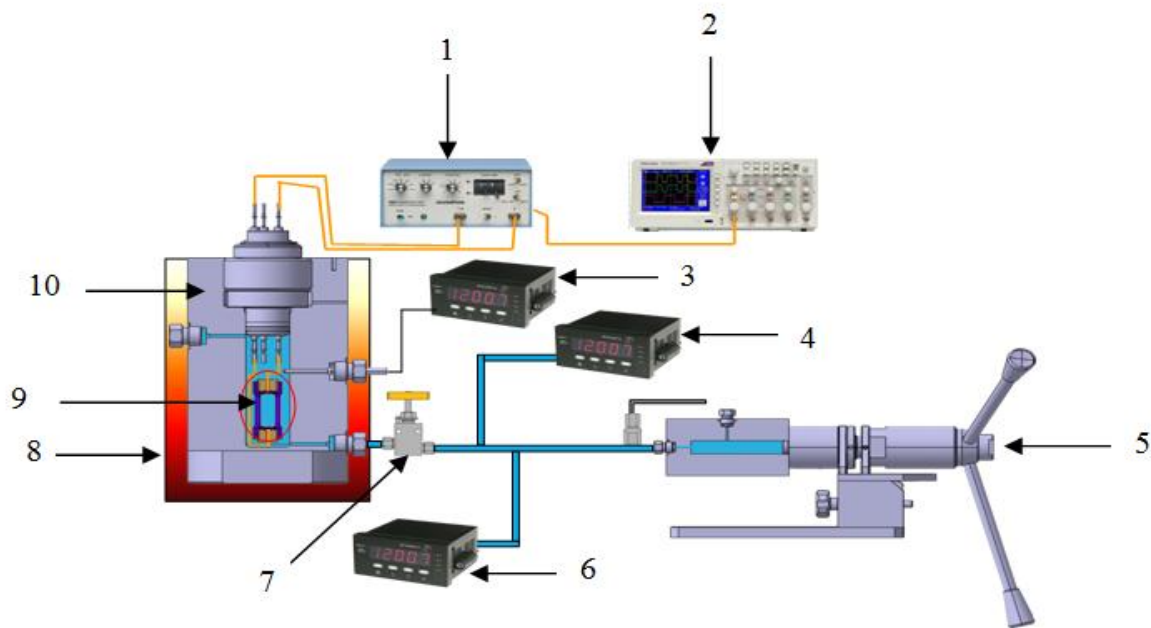


Figure II. 1 Schéma du dispositif expérimental dans sa globalité

(1) Générateur multifréquence, (2) Oscilloscope, (3) Sonde Pt 100, (4) Capteur de pression, (5) Pompe volumétrique, (6) Capteur de pression, (7) Vanne d'admission, (8) Bain thermostaté, (9) Support piézoélectrique, (10) Corps de la Cellule HP.

a. Support piézoélectrique

Le support piézoélectrique représente l'élément central du dispositif acoustique. Il est constitué d'un cylindre creux en acier inoxydable dont les surfaces latérales sont ouvertes (voir figure II. 2 ci-dessous) pour permettre à l'échantillon de s'écouler facilement, mais aussi de favoriser une homogénéité de la température et de la pression auxquelles l'échantillon est soumis.

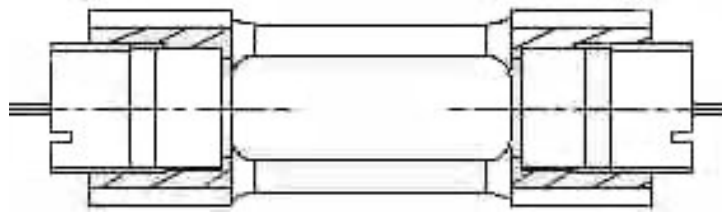


Figure II. 2: Schéma du support piézoélectrique "vue de face"

Les deux extrémités du cylindre sont usinées pour fixer les céramiques piézoélectriques perpendiculairement à l'axe du cylindre, ce qui permet d'avoir un parallélisme parfait des éléments acoustiques. Les vis de serrage en téflon sont transpercées en leur milieu pour laisser passer un fil qui est directement soudé au transducteur. Pour bien plaquer l'élément piézoélectrique au bouchon en téflon, une petite gorge a été usinée à la surface de la vis pour loger la soudure faite sur le transducteur. Ce dispositif de serrage permet non seulement de réduire les déformations liées aux contraintes de pression, mais aussi de favoriser l'amortissement du signal d'où le choix du téflon qui est par ailleurs un matériau non conducteur.

Le dispositif acoustique, représenté schématiquement dans la Figure II.3, est composé de deux céramiques piézoélectriques (12 mm de diamètre) dont la fréquence de résonance est de 3 MHz, l'un d'entre eux agissant comme un émetteur, l'autre comme le récepteur. Ils sont fixés aux extrémités d'un support cylindrique en acier inoxydable (30 mm de longueur séparant les deux céramiques). La longueur du support est le résultat d'un compromis acceptable entre les distances plus courtes, qui permettent de réduire la quantité d'échantillon à étudier, mais augmente l'incertitude de mesure et les distances plus longues qui ont l'avantage d'augmenter la précision des mesures, mais exigeraient en même temps un volume de liquide plus important.

Contrairement à ce qui se faisait antérieurement dans notre laboratoire de recherche, la particularité de ce dispositif est que les transducteurs sont directement au contact de l'échantillon à étudier. Ceci permet d'éviter des problèmes de réflexion et confère aux échos transmis la qualité nécessaire pour être détectés et exploités.

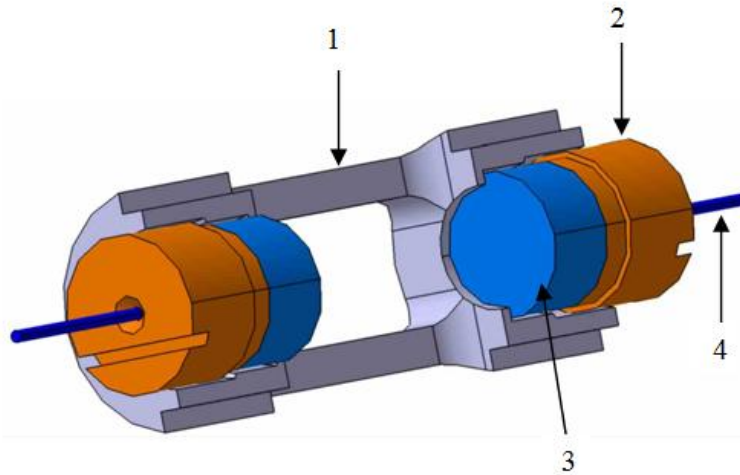


Figure II. 3: schéma du dispositif acoustique dans son ensemble

(1) Corps du support piézoélectrique, (2) Vis en Téflon, (3) Céramique piézoélectrique, (4) Fil électrique

b. Disque piézoélectrique

Le dispositif présente en effet des risques de corrosion chimique, c'est pour cette raison que la connaissance des matériaux qui constituent les transducteurs est importante dans leur choix. Il s'agit de disques en céramique ferromagnétique (Quartz et Silice) de 12 mm de diamètre et d'épaisseur 0,7 mm. Afin de se situer dans les domaines de fréquences nulles, nous avons choisi des transducteurs de fréquence nominale égale à 3 MHz. Ce choix nous permet d'éviter les phénomènes de dispersion pour les composés étudiés. En outre, il s'explique aussi par le fait qu'une fréquence de 3 MHz est un bon compromis entre les fréquences les plus élevées qui ont tendance à accroître l'atténuation et réduisent la précision et les fréquences les plus basses qui permettent d'avoir un signal plus net, mais induit une précision moins bonne. Ces disques peuvent fonctionner aussi bien en émetteur que récepteur.

c. Cellule autoclave

Il s'agit d'un appareil conçu en conformité avec la Directive appareil à pression 97/23/CE, (Décret n° 99-1046 du 13 décembre 1999 relatif aux équipements sous pression). C'est une cellule haute pression en acier inoxydable de diamètre 79 mm sur 169 mm de hauteur et de volume intérieur de 0,066 L. Le dispositif a été réalisé chez TOP INDUSTRIE et est conçu pour fonctionner dans les plages de températures allant de 263,15 à 473,15 K avec une pression maximale de 290 MPa.

La cellule à haute pression HP (figure II.4) est composée d'un cylindre en acier fermé à son extrémité supérieure par un bouchon fileté dans lequel trois passages électriques ont été placés. Ce dispositif de fermeture de la cellule assure une parfaite étanchéité.

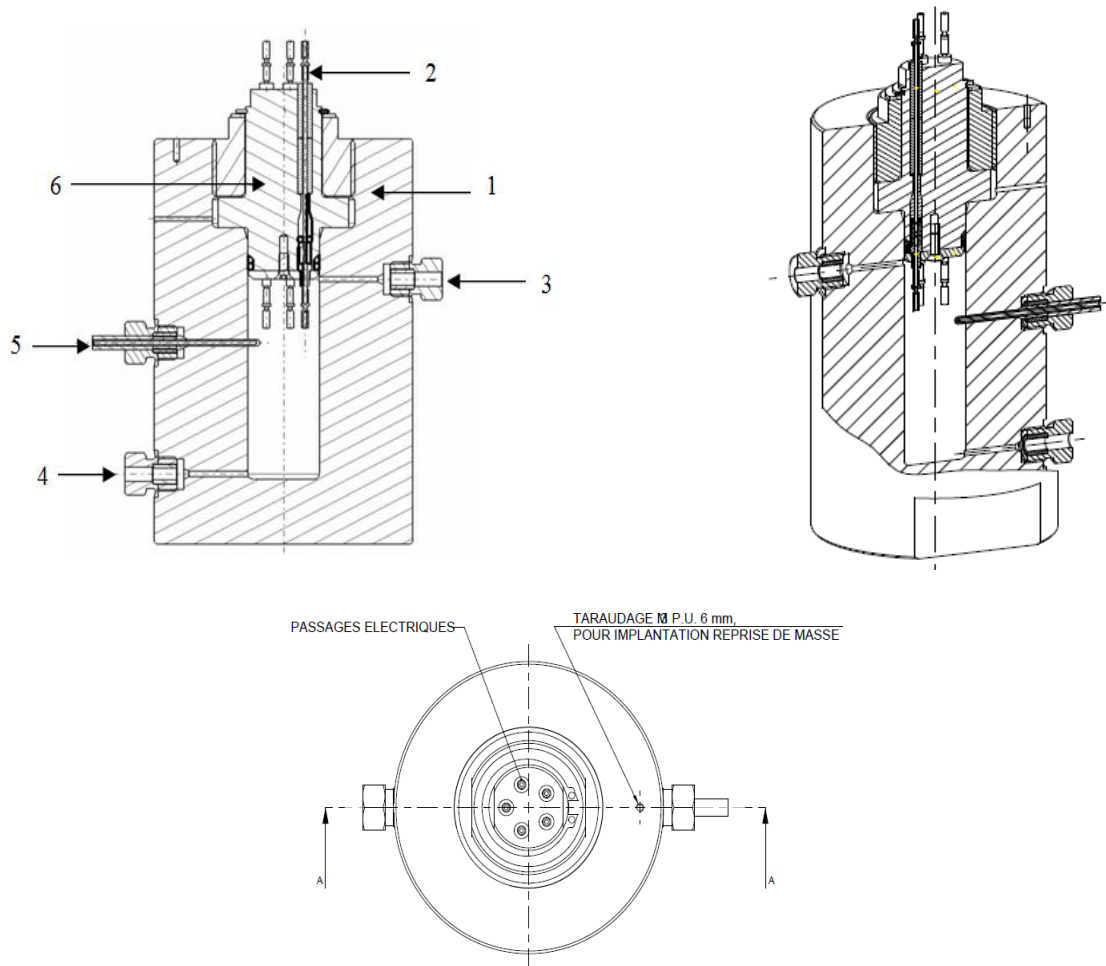


Figure II. 4: Schéma de plusieurs coupes de la cellule HP

(1) Corps de la Cellule HP, (2) Connexion électrique, (3) Sortie de la Cellule HP, (4) Entrée de la Cellule HP, (5) Sonde Pt100, (6) Vis Filetée.

Ces connexions électriques sont utilisées pour raccorder le capteur acoustique, entièrement immergé dans le liquide sous pression, à un générateur d'émission/réception ultrasonore installé à l'extérieur de la cellule. Trois orifices ont été usinés dans le coté latéral de la cellule. Le premier en haut représentant la sortie de la cellule, est connecté à une vanne d'évacuation qui peut être liée à une pompe à vide. Le deuxième, au fond, est lié à une vanne d'admission qui est connectée à une pompe volumétrique permettant de contrôler la pression transmise par le fluide lui-même.

Enfin, le dernier orifice est placé au milieu de la cellule. Il admet le passage d'une sonde de température « PT 100 trois fils » de 1,2 mm de diamètre. Ces sondes de température permettent une meilleure précision de mesure. Pour l'isoler de la pression et assurer l'étanchéité de la cellule, la sonde est logée dans un doigt de gant métallique. Pour assurer une uniformité thermique satisfaisante dans le liquide, la cellule est entièrement immergée dans un bain thermorégulé de stabilité 0,02 K et pouvant fonctionner dans une plage de température allant de 228,15 à 473,15 K.

d. Emission et réception du signal

Le système d'émission/réception est composé principalement d'un générateur d'impulsion de marque SOFRANEL de grande amplitude avec un temps de montée bref. Sa large bande passante permet de s'adapter à l'ensemble des transducteurs piézoélectriques. Ce générateur facilite aussi la mise en forme ou le réglage du signal. Ce dernier est visualisé grâce à un oscilloscope numérique de marque « Tektronix TDS 210 » avec une bande passante de 60MHz et d'une fréquence d'échantillonnage de 1 Gs/s permettant ainsi de mesurer le temps de transit de l'onde ultrasonore dans l'échantillon. Deux modes de fonctionnement sont envisageables, selon que les signaux visualisés sur l'oscilloscope sont ceux délivrés par le transducteur récepteur (disposé en vis-à-vis de l'émetteur) ou bien par l'émetteur lui-même.

e. Régulation et mesure de la température

La température est régulée grâce à un bain cryo-thermostaté de marque « HUBER CC410 ». C'est un bain à gros volume, ce qui permet d'immerger entièrement la cellule HP. Une résistance de chauffe permet d'atteindre les hautes températures, tandis qu'un compresseur à gaz assure le refroidissement pour les basses températures. Le bain est opérationnel entre 228,15K et 473,15K avec une stabilité de 0,02K, et l'homogénéisation de la température se fait grâce à une pompe de recirculation.

La mesure de la température se fait directement à l'intérieur de la cellule par l'intermédiaire d'un doigt de gant à l'intérieur duquel se trouve une sonde PT100 3 fils reliée à un afficheur de marque « REDLION, model PAXT +/-0,1°C ». Cela permet d'avoir avec précision la température de l'échantillon (+/- 0,1°C), sachant que la sonde Pt100 a été étalonnée grâce à une sonde de référence.

f. Régulation et mesure de la pression

La mise en pression du fluide est assurée par le fluide lui-même grâce à l'utilisation d'une pompe haute pression à piston mobile non rotatif. Le schéma d'ensemble (figure II.1) présente une coupe longitudinale de cet élément, permettant de visualiser ainsi son architecture. Elle a été conçue pour monter en pression jusqu'à 400 MPa ce qui est largement supérieur à notre pression maximale de travail (250 MPa).

Deux capteurs de pression, de marque HBM (pression maximale 250 MPa) sont fixés sur le circuit liant la pompe à la cellule de mesure. Le premier est étalonné dans une gamme de pression allant de 0 à 250 MPa, tandis que l'autre est seulement étalonné dans une plage plus réduite allant de 0 et 100 MPa. Ces capteurs de pression son reliés à des afficheurs de marque HBM. L'installation de ces deux capteurs de pression permet une meilleure précision de la pression mesurée avec une erreur de 0,1 MPa pour le premier et 0,01 MPa pour le second.

- **Sécurité**

Afin d'assurer la sécurité du dispositif expérimental, un support de disque de rupture de marque SITEC a été installé. Il assure une protection simple et éprouvée contre les surpressions involontaires dans tout le circuit haute pression du banc. Le disque de rupture en question est conçu pour une pression maximale de 275MPa +/-10%, qui est supérieure à la pression maximale (250MPa) de nos expériences.

g. Calibration

La mesure de la vitesse du son s'effectue en deux étapes. La première est la détermination de la distance $L(P, T)$ parcourue par les ultrasons. La seconde est la mesure du temps ΔT de transit de l'onde à travers l'échantillon. Ainsi la vitesse du son est obtenue grâce à la relation suivante :

$$U = \frac{L(P,T)}{\Delta T} \quad \text{Eq. II. 1}$$

La mesure de ΔT se fait directement avec l'oscilloscope, comme on l'a illustré antérieurement, en mesurant le temps qui sépare deux échos successifs. Ce qui représente dans l'échantillon à étudier, le temps de parcours de l'onde pour effectuer un aller et retour entre l'émetteur et le récepteur.

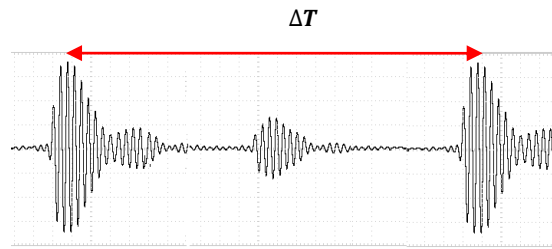


Figure II. 5: Schéma du signal représentatif du trajet aller et retour

L'oscilloscope utilisé pendant les mesures permet d'obtenir ΔT avec une précision de 1ns. La pression et la température sont maintenues constantes pendant la mesure du temps de transit ΔT .

La longueur quant à elle est une fonction de la pression et de la température. Elle est déterminée par calibration. Le principe est dans un premier temps, de considérer une substance de référence pour laquelle on dispose suffisamment de données expérimentales de vitesse du son dans la gamme de pression et de température qui correspond à nos expériences (0,1 à 250 MPa) et (263,15 à 423,15 K). Dans un second temps, on mesure le temps ΔT de transit de l'onde ultrasonore ce qui permet de déduire de la relation précédente la longueur $L(P, T)$ sur toute la gamme de pression et de température.

Dans ce travail de thèse, l'eau distillée a été choisie comme substance de référence. Des données de vitesse du son sont disponibles sur une large gamme de température et de pression (**Wilson et al.**) qui sont reconnues pour leur exactitude. Les mesures de ΔT ont permis d'établir que la distance entre les deux céramiques piézoélectriques varie comme suit :

$$L(P, T) = L_0[1 + a(T - T_0)][1 + b(P - P_0)] \quad \text{Eq. II. 2}$$

Les paramètres a et b sont ainsi obtenus directement. Une fois cette corrélation établie, des mesures de vitesse du son ont été effectuées sur deux autres substances, l'heptane et le décane, pour lesquelles on dispose des données de vitesse du son dans la littérature sur une large gamme de température et de pression. Ceci nous permet de déterminer non seulement la précision de mesure, mais aussi de vérifier que les paramètres a et b sont constants et ne dépendent pas de la substance à étudier.

Le dispositif expérimental ainsi décrit permet d'effectuer des mesures de vitesse du son avec une précision relative de 0,2% comme le montre la figure suivante jusqu'à 100 MPa et de 0,4% au delà.

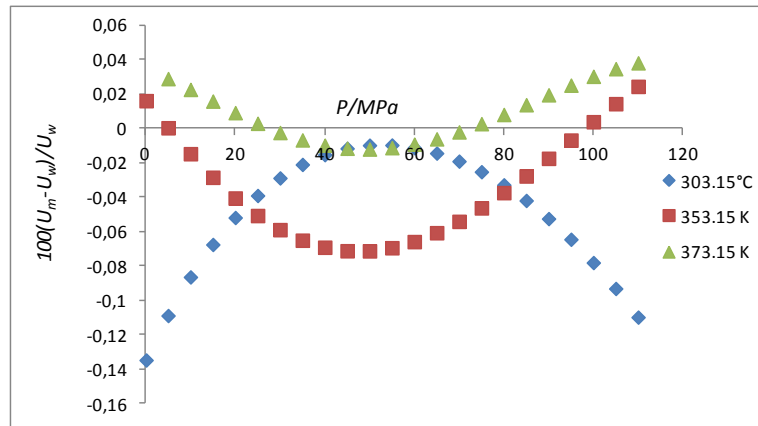


Figure II. 6: Erreur relative en fonction de la température et de la pression

2.2 Cellule de mesure à pression atmosphérique

La cellule à pression atmosphérique, qui doit fonctionner sur une large gamme de température, a été conçue selon le même principe décrit précédemment. La seule différence réside sur le fait que le signal transite à travers l'échantillon par réflexion et la longueur L est une variable absolue et directement mesurée. Le schéma suivant (figure II.7) permet de voir dans l'ensemble le dispositif expérimental.

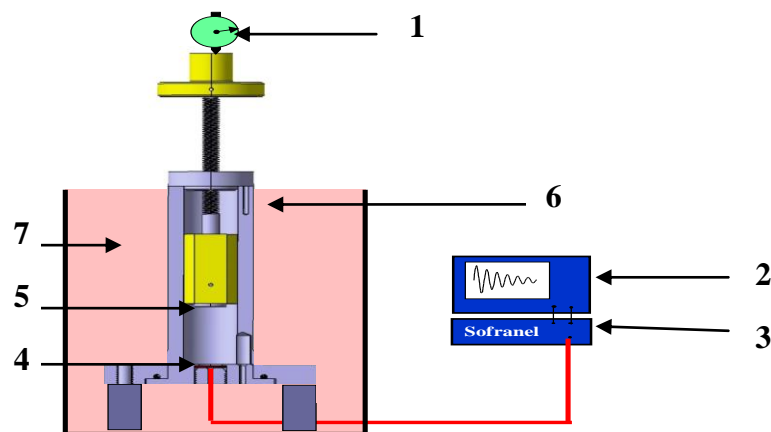


Figure II. 7: Schéma du dispositif expérimental à ultrason à pression atmosphérique

- (1) Comparateur, (2) Oscilloscope, (3) Générateur multifréquence, (4) Céramique piézoélectrique, (5) Réflecteur, (6) Corps de la Cellule à pression atmosphérique, (7) Bain Thermorégulé.

La cellule, qui est présentée schématiquement sur la figure II.7, est composée d'une pièce cylindrique fixée à un trépied qui lui permet de garder une position verticale. L'ensemble de ces deux éléments sont en acier inoxydable. Le capteur piézoélectrique de diamètre 12 mm (Quartz - Silice, fréquence 3 MHz) est fixé au fond du cylindre grâce à un matériau isolant. Il

est ainsi relié à un générateur d'impulsion (SOFRANEL, modèle 5073PR). Le piston mobile de la cellule agit en tant que réflecteur d'ondes acoustiques et peut se déplacer en translation le long de l'axe du cylindre. La distance parcourue par le piston est directement mesurée grâce à un comparateur installé en appui à son extrémité extérieure. Ce comparateur peut mesurer la distance avec une exactitude absolue de 1/100 millimètres.

Pendant les expériences, la cellule est immergée verticalement dans un bain thermostaté de marque Huber, qui a une stabilité de 0,01 K. L'immersion totale de la cellule a l'avantage de réduire considérablement l'existence possible des gradients thermiques dans l'échantillon et permet donc une homogénéisation de la température de l'échantillon. Cette dernière est mesurée grâce à une sonde PT 100 (incertitude prévue à 0,05°C) insérée directement dans l'échantillon à l'aide d'une gorge usinée au fond de la surface latérale de la cellule comme le montre la figure II.8. Cette sonde est couplée à un thermomètre standard (marque AOIP).

Dans ce cas de figure l'élément piézoélectrique fonctionne en tant qu'émetteur de signal, mais joue aussi le rôle de récepteur. Le signal émis par le générateur ultrason est réfléchi par le piston avant d'être reçu à nouveau par le même transducteur qui le retransmet au générateur ultrason. Le schéma suivant illustre le principe de réflexion.

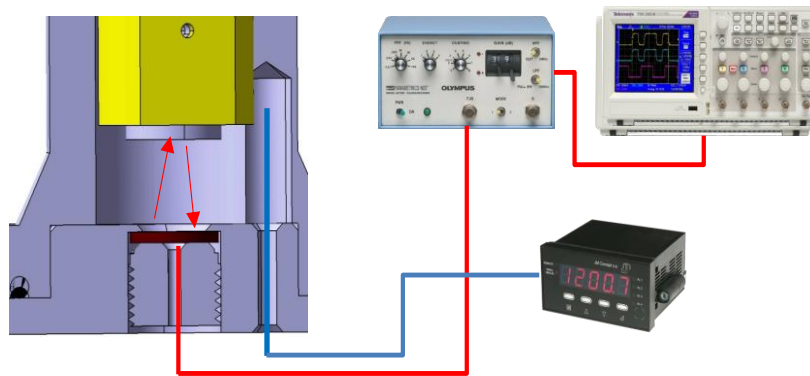


Figure II. 8: Schéma descriptif de l'ensemble du principe de réflexion

Un oscilloscope numérique de marque Tektronix (Model TDS 1002b) permet de visualiser le signal reçu par le capteur comme le montre la figure II.9, et permet ainsi de mesurer le temps pour un aller - retour effectué par l'ultrason.

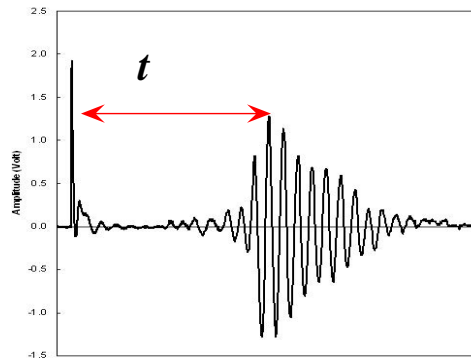


Figure II. 9: Schéma descriptif de l'écho sur l'oscilloscope

En mesurant le temps t à différentes positions du piston, connaissant la longueur qui est directement mesurée grâce au comparateur, on peut en déduire directement la vitesse du son dans l'échantillon. Avec ce dispositif nous obtenons une erreur de mesure de l'ordre de 10 ns ce qui permet d'avoir une incertitude relative de 0,02%.

Pour examiner la fiabilité de ces mesures, une série de comparaisons a été effectuée utilisant l'eau distillée comme fluide de référence. Les valeurs obtenues avec notre dispositif expérimental ont été alors comparées à celles de **Wilson (1959)** et de **Del Grosso et al (1972)**, avec une déviation maximale de 0,4 m/s soit 0,05% d'erreur relative. Cette méthode globale a l'avantage de permettre la détermination de la vitesse du son par la mesure directe d'une distance et d'un temps, sans besoin de calibrage antérieur.

IV. Mesure de densité

1. Cellule de mesure de densité

La densité ρ a été mesurée sous haute pression avec un densimètre à tube vibrant de marque Anton Paar DMA HPM qui est conçu pour faire des mesures jusqu'à 140 MPa. Dans notre cas, l'appareillage décrit sur la figure II.10 permet d'effectuer des mesures comprises entre 283,15 et 393,15 K et à une pression maximale de 100 MPa.

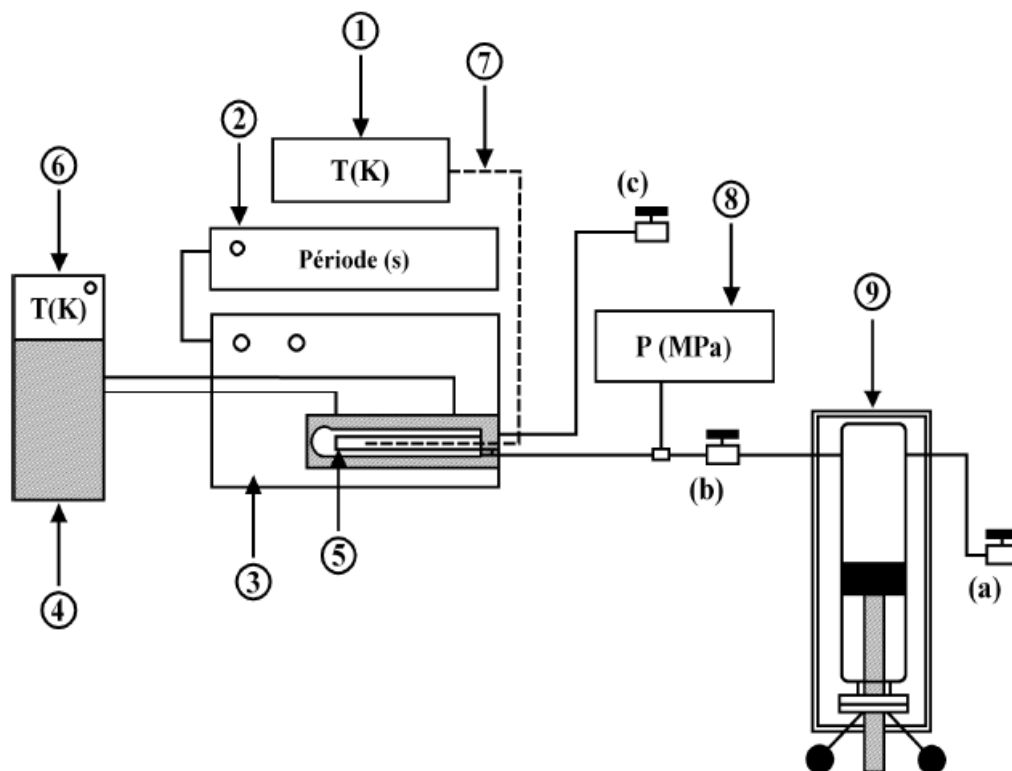


Figure II. 10: Dispositif expérimental de mesure de densité

(1) Thermomètre digital AOIP 5207, (2) Fréquence mètre, (3) DMA 512 P, (4) Bain à circulation de liquide caloporteur, (5) Diapason, (6) Thermostat JULABO, (7) Sonde Pt 100, (8) Cellule Tampon, (9) Manomètre HBM, (10) Pompe à piston, (a, b, c) Vannes.

Le DMA HPM a été connecté à un mPDS 2000V3, dispositif qui permet de mesurer la période de vibration avec sept chiffres significatifs. La température de la cellule à tube vibrant est contrôlée par un bain thermostaté Julabo Polystat 36 et mesurée à l'intérieur de la cellule par un thermomètre AOIP PN 5207 avec une incertitude de 0,05 K. La pression du système a été appliquée avec une pompe volumétrique à piston (TOP INDUSTRIE) et mesurée par un capteur HBM PE 200/2000 qui a une incertitude de 0,1 %.

Avant le chargement de chaque échantillon, le densimètre et tous les capillaires sont nettoyés avec un liquide volatil, comme l'éther de pétrole, afin d'assurer la disparition d'éventuels résidus de la substance étudiée précédemment. Ensuite, l'ensemble du dispositif est séché par un balayage à l'azote gazeux. Une fois que ce processus de nettoyage est achevé, un vide est appliqué au système avant d'introduire l'échantillon à étudier.

Quand l'équilibre thermique est atteint, la période de vibration de la cellule est déterminée aux différentes pressions, en commençant par 0,1 MPa, suivies par les pressions les plus hautes. Ensuite la température du bain liquide est changée et une nouvelle isotherme est étudiée.

2. Calibration du densimètre

Dans ce type de dispositif, la densité est liée à la période de vibration, τ , par l'équation :

$$\rho(T, P) = A(T, P)\tau^2(T, P) - B(T, P) \quad \text{Eq. II. 3}$$

Pour déterminer la densité d'un échantillon, il est nécessaire de mesurer la période d'oscillation $\tau(T, P)$ sur la gamme de mesure et connaître les deux paramètres caractéristiques de l'appareil : $A(T, P)$ et $B(T, P)$. Ces paramètres peuvent être déterminés en mesurant les périodes pour deux substances dont les données de densité sont bien connues, mais il est difficile de trouver des valeurs précises pour deux substances de référence sur toute la gamme T, P du domaine expérimental qui nous intéresse: (293,15 à 403,15) K et (0,1 à 100) MPa.

Plusieurs techniques de calibration sont décrites dans la littérature, mais nous avons opté pour celle utilisée par **Comuñas et al.** qui est plus adaptée à notre domaine d'investigation. Cette technique est basée sur les hypothèses faites par **Lagourette et al.** Ces hypothèses consistent à considérer que le premier paramètre dépend seulement de la température, $A(T)$ alors que le deuxième est fonction aussi bien de la température que de la pression, $B(T, P)$. Avec ces hypothèses, en considérant que la densité à vide est nulle $\rho_{vide}(T) = 0 \text{ g.cm}^{-3}$, l'équation Eq. II. 3 peut s'écrire comme suit :

$$0 = A(T)\tau_{vide}^2(T) - B(T, 0) \quad \text{Eq. II. 4}$$

où $\tau_{vide}(T)$ est la période d'oscillation mesurée à chaque température de la cellule vide. De cette équation, $A(T)$ peut être obtenu comme suit :

$$A(T) = \frac{B(T,0)}{\tau_{vide}^2(T)} \quad \text{Eq. II. 5}$$

En prenant en compte une substance de référence, on peut aussi écrire :

$$B(T, P) = -\rho_{ref}(T, P) + \frac{B(T,0)}{\tau_{vide}^2(T)} \tau_{ref}^2(T, P) \quad \text{Eq. II. 6}$$

où $\tau_{ref}(T, P)$ est la période de la cellule remplie d'une substance de référence à chaque pression et température et $\rho_{ref}(T, P)$ est la densité de la référence à chaque température et pression. Ainsi, prenant en compte des hypothèses de **Lagourette et al.** et l'eau comme l'une

des deux substances de référence, **Comuñas et al.** ont écrit l'équation de la densité comme suit :

$$\rho(T, P) = \rho_{eau}(T, P) + \rho_{ref}(T, 0.1 \text{ MPa}) \cdot \left[\frac{\tau^2(T, P) - \tau_{eau}^2(T, P)}{\tau_{ref}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \tau_{vide}^2(T, P)} \right] \quad \text{Eq. II. 7}$$

À pression atmosphérique et aux températures supérieures ou égales au point d'ébullition de l'eau, la précision de mesure est moins satisfaisante. Ainsi, **Comuñas et al.**, ont proposé d'utiliser une autre substance de référence pour les températures supérieures à 363,15 K à la pression atmosphérique. Le Décane a été choisi parce que sa densité est bien connue à la pression atmosphérique sur un large intervalle de température. Pour les autres points de mesure on utilise uniquement l'eau comme référence.

Dans le but de vérifier la procédure de calibration détaillée ci-dessus, la densité de l'heptane a été mesurée sur des intervalles de température et de pression de 293,15 à 403,15 K et de 0,1 à 140 MPa.

Le dispositif expérimental a permis d'effectuer des mesures avec une déviation maximale inférieure à 0,2% avec les données de la littérature.

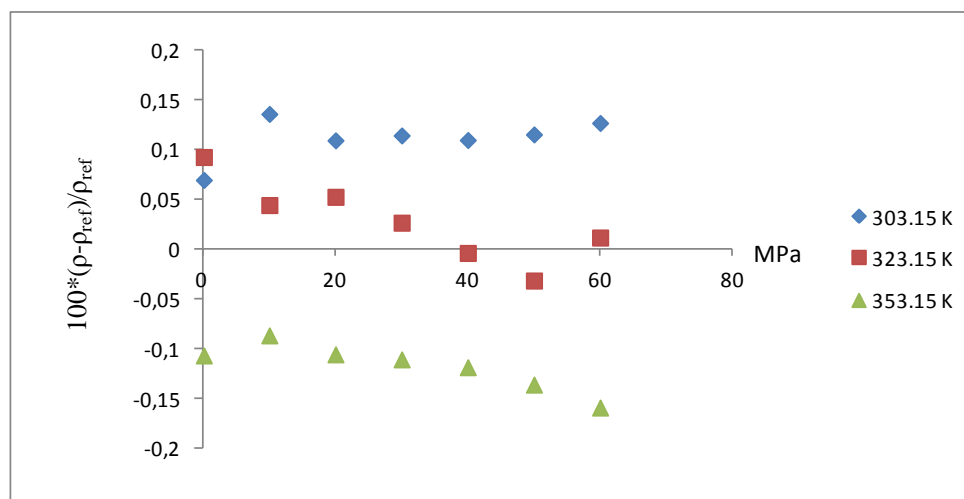


Figure II. 11: Erreur relative en fonction de la température et de la pression (Heptane)

Chapitre III : Résultats expérimentaux

I. Introduction

Le travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet **NADIABIO**, comme on l'a annoncé précédemment. Les Biodiesels représentent un énorme potentiel au vu de la rareté et donc du coût des énergies fossiles. Pour ce faire, différentes matrices de produits ou mélanges que l'on présentera plus loin ont été développées et nous nous sommes chargés d'effectuer les mesures de vitesse du son à des températures allant de 263,15 K à 423,15 K et à des pressions pouvant aller jusqu'à 250 MPa. En plus des produits NADIABIO fournis par Total, d'autres produits synthétiques, notamment des Alkyl ester d'acide gras ont été étudiés.

Nous avons pour but de mettre en place une véritable base de données expérimentale pour les différents biodiesels. Dans les lignes qui suivront, nous présenterons dans un premier temps, les différents produits de NADIABIO que nous avons étudiés et qui ne sont pas soumis à des clauses de confidentialités (Normafluid) et dans un second temps, nous verrons les différentes substances synthétiques traitées pendant ce travail.

II. Définition et formulation des deux matrices de carburants de NADIABIO

Deux matrices de carburants diesels sont considérées lors du programme NADIABIO :

- la matrice dite « de référence », constituée de quatre carburants, qui seront étudiés par tous les partenaires ;
- la matrice dite « PPlan d'EXpériences », constituée de huit carburants, dont les propriétés peuvent être en dehors des spécifications gazole, et permettront d'exacerber l'influence de certains paramètres. Seuls certains partenaires étudieront cette matrice formulée dans un objectif de compréhension fondamentale.

En raison des normes de confidentialité concernant le projet, nous ne présentons qu'un fluide de la matrice de référence qui est le Normafluid.

1. Le Normafluid

Le Normafluid BR est une huile commercialisée par la société Shell. Ce produit répond à la norme ISO 4113 pour les fluides de tarage injecteurs. Il s'agit d'une huile de test pour les systèmes d'injection et dont les propriétés de viscosité et de densité sont similaires à celles d'un carburant diesel, mais avec un risque d'inflammabilité plus faible. De ce fait, ce produit

est parfaitement connu des utilisateurs de banc d'injection et c'est pourquoi il a été considéré dans la matrice de référence.

2. Propriétés et compositions chimiques

Les principales propriétés des carburants de la matrice 1 de référence comme le Normafluid (distillation simulée, viscosité, masse volumique) sont résumées dans le tableau qui suit.

Tableau III. 1: Propriétés du Normafluid selon l'EN590 (source : IFP-EN)

		Méthodes	Limites	Code TOTAL	Normafluid
				Unités	
Cetane Number		EN ISO 5165	>51		
Cetane Index (incl. Density and distillation)		EN ISO 4264	>46		
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons			<11		
	Monoaromatics				
	Diaromatics	EN 12916		%wt	
	Triaromatics				
	Aromatic				
Sulfur content		EN ISO 20884	<50	mg/kg	
Flash Point		EN ISO 2719	>55	°C	
Water content		EN ISO 12937	<200	mg/kg	
Corrosivity to copper		EN ISO 2160	1	corr degree	
Oxidation stability ASTM D2274		EN ISO 12205	< 25	g/m3	
Oxidation stability Rancimat		EN15751	> 20	h	
HFRR (wear scar diameter) at 60°C		EN ISO 1256-1	<460	µm	
Cloud Point		EN 23015	<-5	°C	
CFPP		EN 116	<-15	°C	
FAME content		EN 14078	<5	%wt	
Density at 15°C		EN ISO 12185	820-845	kg/m3	823.4
Kinematic viscosity at 40°C		EN ISO 3104	2-4,5	mm2/s	2.527
Surface tension at 20°C		ASTM D971	-	mN/m	
Distillation curve	PI	EN ISO 3405		°C	227.1
	5%			°C	234.1
	10%			°C	235.4
	20%			°C	238.0
	30%			°C	241.1
	40%			°C	245.1
	50%			°C	250.7
	60%			°C	257.7
	70%			°C	268.3
	80%			°C	284.3
	90%			°C	305.6
	95%			°C	323.0
	PF			°C	327.7
Elements	Calcium			mg/kg	
	Cérium				
	Cuivre				
	Fer				
	Potassium				
	Sodium				
	Silicium				
	Zinc				

Pour connaître sa composition chimique détaillée, le Normafluid a été analysé par GC-2D (chromatographie en phase gazeuse en deux dimensions qui permet de séparer les constituants par volatilité et par polarité). Cette méthode d'analyse permet de connaître la répartition par famille chimique (mono-aromatiques, di-aromatiques, naphtènes, n-paraffines, iso-paraffines...) et par nombre de carbones. Ces analyses chimiques sont présentées dans le Tableau III.2. On peut noter que le Normafluid présente une composition chimique similaire à celle d'un gazole étêté.

Tableau III. 2: Composition chimique du Normaf fluid par GC-2D en pourcentage

Normaf fluid	n-Paraffines	iso-Paraffines	n-Naphtènes	iso-Naphtènes	Dinaphtènes	Monoaromatiques	Naphténo-monoaromatiques	Diaromatiques	Triaromatiques
C7									
C8									
C9									
C10	0,01		0,01	0,01	0,02	0,06	0,01	0,01	
C11	0,07	0,02	0,07	0,11	0,31	0,36	1,62	0,65	
C12	3,37	0,42	1,50	2,74	2,73	2,20	1,71	0,35	
C13	6,23	5,74	1,08	5,71	3,75	2,04	0,98	0,04	
C14	2,84	5,45	0,65	2,86	1,52	0,82	1,03	0,01	0,01
C15	2,25	2,20	0,63	1,96	1,62	1,03		0,02	
C16	2,12	2,33	0,49	1,78	0,92	0,46			
C17	2,15	1,51	0,38	1,35	0,79	0,25			
C18	1,58	1,79	0,32	1,34		0,20			
C19	1,00	2,15	0,19	0,95		0,00			
C20	0,65	1,50	0,14	0,94		0,04			
C21	0,33	0,41	0,05	0,25					
C22	0,13	0,27	0,02	0,11					
C23	0,03	0,12		0,02					
C24	0,01	0,06					0,80		
C25		0,01			0,53			0,04	
C26	0,01	0,01							
C27	0,01	0,01							
C28		0,04							
C29		0,01	0,03						
C30									
C31		0,11							
C32									
C33									
TOTAL	22,78	24,16	5,54	20,14	12,19	7,45	6,15	1,12	0,01

III. Définition des Alkyles Esters d'huiles végétales étudiées :

Sept corps de la famille des esters de méthyles d'acide gras et des esters d'éthyles, présentés dans le Tableau III.3, ont été étudiés. Ils ont été choisis et répertoriés en trois groupes. Le premier groupe contient trois esters de méthyles d'acides gras saturés, c'est-à-dire MeC10:0, MeC14:0 et MeC16:0 dont la décomposition en groupes conduit seulement au groupe d'ester CH₃COO- et au groupe alkyle s-CH₃ et -CH₂-. Le deuxième groupe d'esters est composé de MeC18:1 et MeC18:2. Il est utilisé pour prendre en compte les effets de non saturation du groupe -CH=CH-. Enfin le dernier groupe, quant à lui, est fait de deux esters éthyles EeC10:0, EeC14:0. Ils ont été ajoutés à la base de données pour évaluer la contribution du groupe -

CH₂COO- sur les propriétés thermophysiques. Tous les composants ont été fournis par Sigma-Aldrich avec une pureté massique supérieure ou égale à 99%. Ils ont été sélectionnés de façon à couvrir des acides gras saturés et insaturés et donc évaluer l'influence de la famille chimique. Mais aussi des procédés d'estérification à base d'alcool à courte chaîne moléculaire comme le méthanol ou l'éthanol (qui permettent d'obtenir des MEHV ou EEHV). Toutes ces substances ont été utilisées directement sans traitement particulier au préalable.

Tableau III. 3 : Composés étudiés et groupes de décomposition

Nom	Formule	Pureté %	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH=CH-	CH ₃ COO-	-CH ₂ COO-
Groupe 1							
Caprate de Méthyle	MeC 10:0	99	1	8	0	1	0
Myristate de Méthyle	MeC 14:0	99	1	12	0	1	0
Palmitate de Méthyle	MeC 16:0	99	1	14	0	1	0
Groupe 2							
Oléate de Méthyle	MeC 18:1	99	1	14	1	1	0
Linoléate de Méthyle	MeC 18:2	99	1	12	2	1	0
Groupe 3							
Caprate d'Ethyle	EeC 10:0	99.5	2	8	0	0	1
Myristate d'Ethyle	EeC 14:0	99	2	12	0	0	1

IV. Résultats expérimentaux des mesures de vitesse du son

Les mesures ont, en général, été conduites tous les 20 K pour les pressions comprises entre la pression atmosphérique et 250 MPa. Cependant comme notre investigation se porte sur l'état liquide, les intervalles d'étude sont en général restreints par des problèmes de changement de phase notamment de cristallisation. En effet les Alkyls esters ont des points de cristallisation assez hauts et une viscosité importante, ce qui rend difficile parfois l'exploitation des signaux sur l'oscilloscope.

Dans les conditions particulières de basse température et haute pression, les mesures n'ont pas pu se faire pour certains produits comme le Normafluid à cause du changement de phase (apparition de cire à des températures basses ($\leq 263\text{K}$) et à des pressions $\geq 100\text{MPa}$) favorisé par la présence de paraffines dans le mélange Normafluid. Ainsi ces perturbations sur les mesures de vitesse du son nous poussent à être vigilants sur d'éventuelles perturbations de la

précision au delà de 200 MPa sur toute notre gamme d'investigation sachant que la pente de la courbe de fusion pour les cires est approximativement de $0,2 \text{ K.MPa}^{-1}$ pour les gazoles en général. Dans les tableaux qui suivent, nous présentons les résultats obtenus lors des mesures de vitesse du son et de densité pour les différents produits.

Tableau III. 4: Définition des domaines d'investigation pour les mesures de vitesse du son

Corps	Noms scientifiques	M_w (g.mol ⁻¹)	P (MPa)	T(K)
Normafluid	---	---	0,1---200	283,15---423,15
M. Decanoate	Methyle caprate	186,29	0,1---210	283,15---403,15
M. Palmitate	Methyle hexadecanoate	270,45	0,1---50	313,15---393,15
M. Oleate	Methyle <i>cis</i> -9-octadecenoate	296,49	0,1---200	283,15---393,15
M. Linoleate	Methyle <i>cis,cis</i> -9,12-octadecadienoate	294,47	0,1---250	283,15---393,15
M. Myristate	Methyle tetradecanoate	242,4	0,1---80	303,15---393,15
E. Decanoate	Ethyle caprate	200,32	0,1---210	283,15---403,15
E. Myristate	Ethyle tetradecanoate	256,42	0,1---110	293,15---423,15

1. Résultats expérimentaux relatifs au Normafluid

Tableau III. 5: Vitesse du son U ($m.s^{-1}$) du Normafluid en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K								
	263,15	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15	423,15
0,1013		1395,8	1321,4	1246,3	1177,9	1110,5	1044,5	982,0	921,0
10		1446,0	1377,1		1241,2	1176,6	1116,0	1058,4	1003,4
20		1492,7	1428,0	1362,3	1298,5	1236,6	1179,3	1125,5	1074,6
30		1536,6	1474,7		1350,6	1290,9	1236,5	1185,1	1137,5
40		1577,9	1518,0	1457,4	1398,6	1341,0	1288,8	1238,4	1194,3
50									1246,6
60		1653,4	1596,9	1540,1	1484,9	1430,9	1382,7	1337,3	1294,9
70									1340,3
80		1722,3	1668,2	1614,3	1561,9	1511,3	1465,9	1422,6	1382,3
100		1786,7	1733,9	1682,3	1632,1	1584,4	1540,7	1499,8	1461,7
120		1846,6	1795,0	1744,0	1696,1	1651,4	1609,2	1570,1	1533,5
140		1902,2	1852,6	1803,1	1756,7	1713,4	1672,8	1635,1	1599,2
160		1956,9	1906,5	1858,9	1814,2	1771,5	1731,9	1695,7	1660,9
180		2007,9	1957,5	1911,1	1867,3	1826,5	1787,8	1752,4	1719,6
200		2054,7	2006,1	1961,2	1917,9	1876,0	1840,3	1806,1	1772,0

2. Résultats expérimentaux relatifs aux Esters de Méthyles d'huiles végétales étudiés

Tableau III. 6: Vitesse du son U ($m.s^{-1}$) du Decanoate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T / K						
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15
0,1	1362,6	1287,7	1214,8	1142,8	-	-	-
10	1408,9	1339,2	1269,1	1202,4	1138,5	1077,4	1017,7
20	1452,2	1385,8	1319,3	1255,9	1195,9	1138,6	1083,2
30	1493,2	1429,6	1365,7	1304,9	1247,9	1193,5	1141,7
40	1531,7	1470,3	1409,0	1350,5	1296,3	1244,5	1194,7
50	1568,0	1508,7	1449,5	1393,5	1341,1	1291,3	1242,9
60	1602,6	1544,9	1487,8	1433,7	1382,7	1334,9	1288,1
70	1634,5	1580,2	1524,0	1471,7	1421,6	1375,4	1330,6
80	1666,4	1614,1	1558,3	1508,2	1458,4	1414,2	1370,3
90	1696,9	1646,1	1591,2	1541,7	1493,8	1450,6	1407,7
100	1726,9	1676,9	1623,3	1574,1	1527,4	1485,3	1442,8
110	1755,2	1706,8	1653,9	1606,0	1559,7	1518,9	1476,6
120	1783,4	1735,1	1684,6	1636,2	1590,9	1550,9	1509,7
130	1809,5	1762,8	1711,9	1665,9	1620,7	1581,2	1541,7
140	1835,9	1789,2	1739,6	1694,0	1649,4	1610,8	1571,6
150	-	1815,2	1765,9	1721,2	1677,2	1641,0	1600,1
170	-	1864,9	1817,0	1773,2	1730,6	1692,7	1655,5
190	-	1912,7	1864,8	1822,0	1780,4	1743,0	1706,6
210	-	1957,6	1910,9	1868,7	1827,2	1791,1	1754,5

Tableau III. 7: Vitesse du son U ($m.s^{-1}$) du Palmitate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K						
	283,15	313,15	323,15	343,15	363,15	383,15	393,15
0,1		1317,2	1283,4	1215,3	1150,1	1087,2	1056,9
10		1365,4	1332,2	1270,1	1208,9	1150,3	1121,2
20		1411,5	1379,6	1319,7	1262,5	1207,5	1180,4
30		1454,4	1423,6	1366,8	1311,1	1259,3	1234,2
40		1494,8	1465,7	1410,5	1355,7	1311,8	1282,7
50			1505,2	1448,6	1398,9	1362,3	

Tableau III. 8: Vitesse du son U ($m.s^{-1}$) du Myristate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K						
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	393,15
0,1		1340,2	1264,0	1195,7	1130,9	1066,7	1036,2
10		1382,9	1316,4	1251,2	1190,4	1131,3	1103,6
20		1426,9	1364,8	1302,9	1245,2	1189,6	1163,5
30		1468,1	1409,6	1350,8	1295,9	1242,9	1217,8
40		1507,6	1451,9	1396,0	1342,5	1291,7	1267,7
50		1544,9	1492,5	1437,4	1385,7	1338,0	1314,4
60		1580,2	1530,5	1477,5	1426,7	1380,3	1357,8
70		1611,3	1566,8	1515,0	1465,5		1397,8
80			1601,2	1550,8	1502,6		1436,8

Tableau III. 9: Vitesse du son U ($m.s^{-1}$) d'Oléate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K						
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	393,15
0,1	1443,2	1370,5	1301,9	1235,8	1170,9	1108,9	1078,5
10	1486,1	1416,8	1350,5	1289,0	1228,2	1170,4	1142,4
20	1526,5	1460,0	1396,2	1338,1	1280,6	1226,5	1200,0
30	1564,5	1502,0	1439,5	1383,7	1329,3	1277,8	1252,0
40	1600,5	1540,9	1480,6	1426,0	1370,0	1324,6	1299,9
50	1634,5	1578,3	1519,5	1466,7	1414,4	1367,4	1343,8
60	1668,6	1613,7	1556,8	1505,4	1454,6	1407,7	1384,5
70	1701,0	1647,0	1591,7	1542,2	1492,2	1446,1	1423,6
80	1732,7	1678,8	1625,4	1575,4	1527,5	1481,7	1460,2
90	1762,7	1709,5	1657,4	1609,4	1563,5	1516,9	1495,7
100	1790,8	1739,7	1688,3	1641,6	1597,2	1550,2	1529,7
110	1819,3	1768,5	1717,4	1672,6	1629,1	1583,4	1562,8
120	1846,0	1796,4	1745,8	1701,9	1659,3	1615,8	1593,9
130	1872,5	1821,2	1773,4	1729,9	1687,5	1645,9	1624,5
140	1897,8	1848,1	1799,6	1757,3	1715,4	1674,2	1654,6
150	1923,3	1874,2	1825,0	1783,8	1741,8	1701,5	1683,0
160	1947,8	1899,0	1850,9	1809,7	1766,9	1729,4	1710,3
170	1971,2	1923,1	1876,3	1834,3	1793,1	1755,3	1736,2
180	1994,3	1947,0	1900,4	1859,7	1817,7	1781,4	1761,2
190	2016,8	1970,3	1923,6	1883,4	1841,2	1809,7	1785,3
200	2039,4	1992,7	1947,0	1905,8	1864,9	1828,3	1809,7

Tableau III. 10: Vitesse du son U ($m.s^{-1}$) du Linoleate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K						
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	393,15
0,1	1452,6	1381,0	1311,0	1243,9	1179,5	1117,7	
10	1495,8	1426,9	1359,9	1296,7	1236,1	1178,1	1137,3
20	1536,5	1470,2	1405,5	1345,7	1287,7	1233,2	1193,5
30	1575,0	1511,5	1449,1	1391,3	1335,6	1282,5	1244,5
40	1611,6	1549,8	1489,6	1434,0	1380,2	1328,4	1290,7
50	1646,5	1586,3	1528,5	1473,7	1421,6	1371,6	1334,4
60	1679,8	1621,2	1565,4	1511,8	1461,5	1412,5	1375,4
70	1711,2	1654,0	1599,5	1547,9	1499,1	1451,6	1414,7
80	1742,3	1686,0	1632,3	1582,4	1535,0	1488,8	1452,9
90	1771,5	1716,6	1664,3	1615,2	1569,1	1524,5	1489,5
100	1800,3	1746,2	1695,2	1647,1	1601,4	1557,5	1524,3
110	1827,9	1774,4	1724,4	1677,4	1632,9	1589,6	1556,9
120,0	1854,8	1801,8	1752,6	1706,9	1662,7	1620,3	1588,0
130	1881,5	1828,8	1780,3	1734,5	1691,8	1650,0	1618,2
140	1906,8	1854,3	1806,6	1761,7	1719,1	1678,3	1648,0
150	1931,5	1881,0	1832,5	1788,1	1746,1	1706,3	1676,3
170		1929,6	1882,3	1839,2	1797,8	1759,0	1729,8
190		1976,9	1929,4	1887,5	1846,0	1807,7	1780,0
210		2020,8	1975,3	1933,5	1893,3	1854,9	1829,1
230		2064,1	2018,1	1976,0	1937,7	1899,3	1875,0
250		2104,7	2057,0	2017,7	1980,6	1942,6	1919,0

3. Résultats expérimentaux relatifs aux Ethyles Esters d'huiles végétales étudiés

Tableau III. 11: Vitesse du son U ($m.s^{-1}$) de l'Ethyle Decanoate en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T / K						
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15
0,1	1352,7	1275,0	1203,1	1133,3	1065,9	1001,3	937,8
10	1398,5	1325,7	1258,2	1192,8	1130,1	1071,1	1013,4
20	1442,3	1373,2	1309,5	1247,0	1188,5	1132,9	1080,3
30	1483,7	1416,8	1355,9	1297,2	1241,2	1188,3	1138,6
40	1522,5	1458,3	1399,1	1343,0	1289,6	1239,3	1191,3
50	1558,3	1498,0	1439,4	1385,7	1334,7	1286,4	1240,5
60	1593,9	1535,5	1478,4	1425,7	1376,5	1329,7	1285,9
70	1627,0	1569,9	1515,1	1463,9	1415,4	1370,2	1328,1
80	1658,8	1603,2	1550,3	1500,3	1452,8	1408,3	1367,6
90	1689,9	1635,3	1583,7	1535,3	1488,9	1445,0	1404,6
100	1720,7	1666,2	1615,7	1568,4	1522,8	1480,0	1439,8
110	1753,7	1696,2	1645,8	1600,4	1556,0	1513,4	1473,4
120	1781,4	1724,8	1676,7	1631,5	1586,9	1545,8	1506,4
130	1808,5	1752,9	1705,7	1661,5	1617,1	1576,6	1537,5
140	1834,6	1779,2	1733,7	1690,0	1646,6	1606,2	1567,3
150	1860,3	1805,4	1760,3	1717,3	1675,1	1634,6	1596,2
170	1908,7	1854,6	1811,6	1769,7	1727,6	1687,7	1650,9
190	1951,8	1902,4	1861,2	1818,5	1777,0	1740,7	1702,8
210	1998,0	1947,7	1909,8	1865,0	1824,5	1786,8	1751,8

Tableau III. 12: Vitesse du son U ($m.s^{-1}$) de l'Ethyle Myristate en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K							
	293,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15	423,15
0,1	1360,6	1321,8	1251,8	1184,7	1120,0	1056,9	996,1	1013,8
10	1408,0	1370,9	1304,5	1241,3	1181,8	1122,3	1067,2	1080,3
20	1453,3	1416,8	1353,4	1293,0	1236,4	1181,7	1130,3	1139,7
30	1494,5	1460,6	1398,6	1341,9	1287,1	1235,6	1186,1	1192,6
40	1538,2	1500,8	1441,1	1386,7	1334,2	1284,7	1237,3	1241,5
50	1568,2	1539,9	1482,4	1428,8	1377,5	1330,3	1284,9	1286,7
60			1519,7	1468,1	1418,8	1372,3	1327,9	1329,0
70			1555,8	1506,4	1457,6	1412,6	1370,0	1368,4
80			1590,8	1541,9	1495,5	1450,4	1409,7	1408,6
90			1624,6	1576,2	1531,0	1486,9		1444,2
100			1655,7	1609,1	1564,6	1521,7		
110			1686,4					

4. Comparaison des données expérimentales de vitesse du son avec celles bibliographiques

Peu de travaux présentent des mesures de vitesse du son pour les EMHV. **Gouw et al. (1964)** ont publié des données aussi bien pour les EMHV saturés que pour les EMHV insaturés. Cependant, ces données ont été proposées uniquement à deux températures, 293,15 et 313,15 K et à pression atmosphérique. **Ott et al. (2008)** ont présenté des données de vitesse du son sous pression et dans une gamme de températures allant de 278,15 à 338,15 K pour cinq esters de méthyles d'acides gras purs. Récemment **Tat et al. (2003)** ont, quant à eux, étudié l'influence de la pression (jusqu'à 40 MPa) sur la vitesse du son de trois EMHV dans une plage de température allant de 293,15 à 373,15 K. D'autre part, aucune donnée de vitesse du son n'est disponible pour les EEHV.

Nos mesures à 293,15 K et 313,15 K sont en très bon accord avec les mesures de **Gouw et al. (1964)** puisque les déviations moyennes absolues sont de 0,05 %, ce qui est inférieur à l'incertitude expérimentale. En outre, la comparaison de nos mesures avec les données de **Tat et al. (2003)** et **Ott et al. (2008)** présente des déviations moyennes absolues respectives de 0,9

% et 0,15 %. Les graphes suivant permettront d'illustrer la compatibilité de nos mesures avec les données de la littérature.

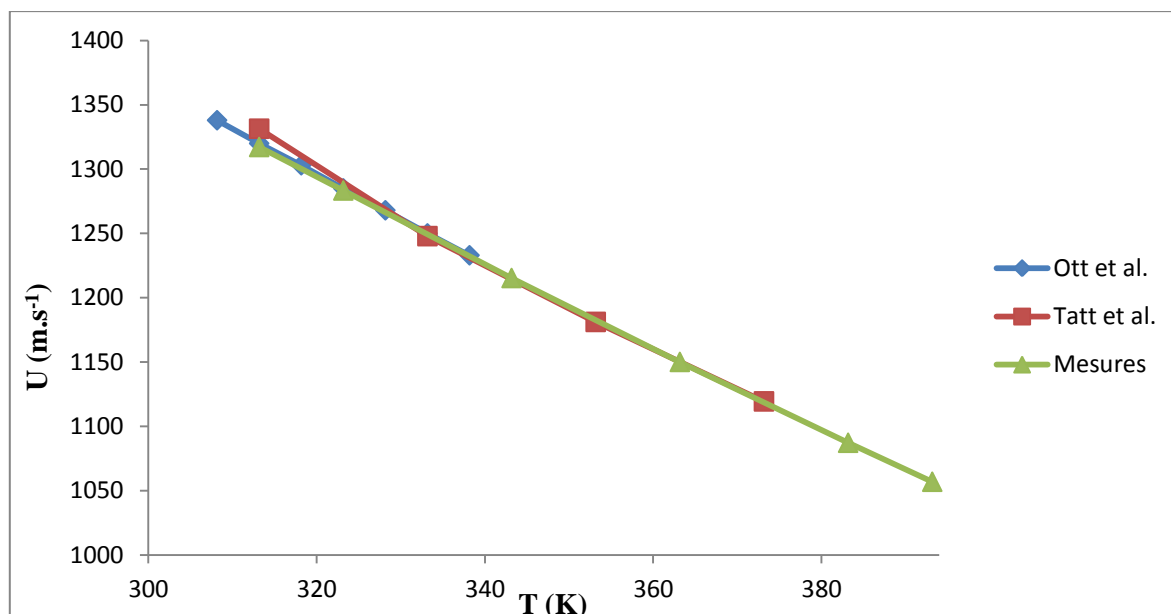


Figure III. 1 : Compatibilité des mesures avec les données de la littérature à pression atmosphérique pour le Palmitate de Méthyle

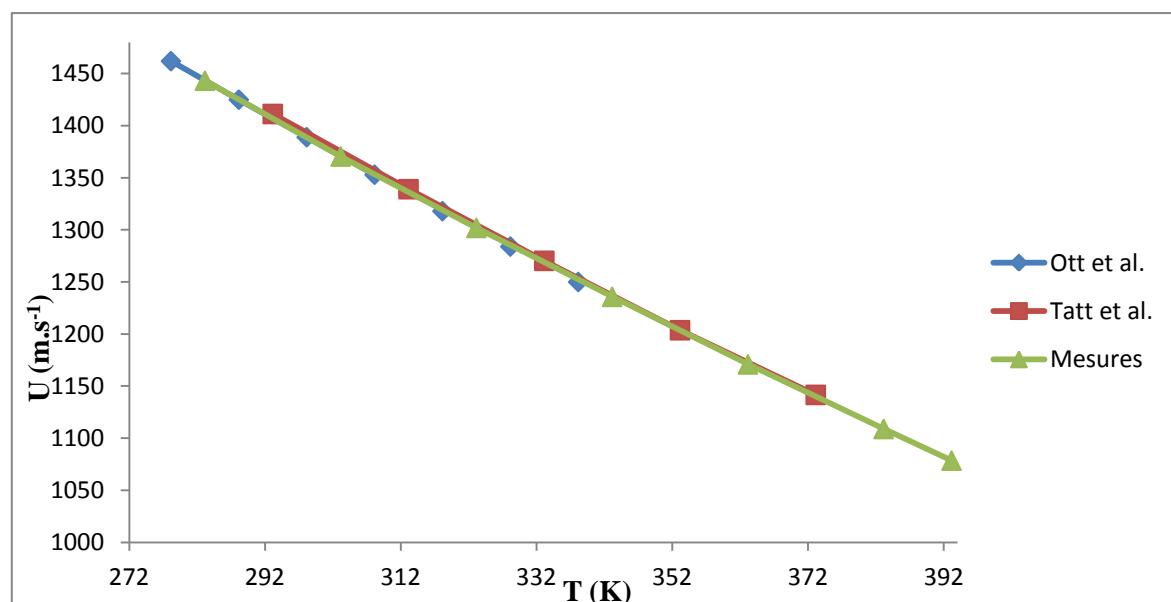


Figure III. 2 : Compatibilité des mesures avec les données de la littérature à pression atmosphérique pour l'Oléate de Méthyle

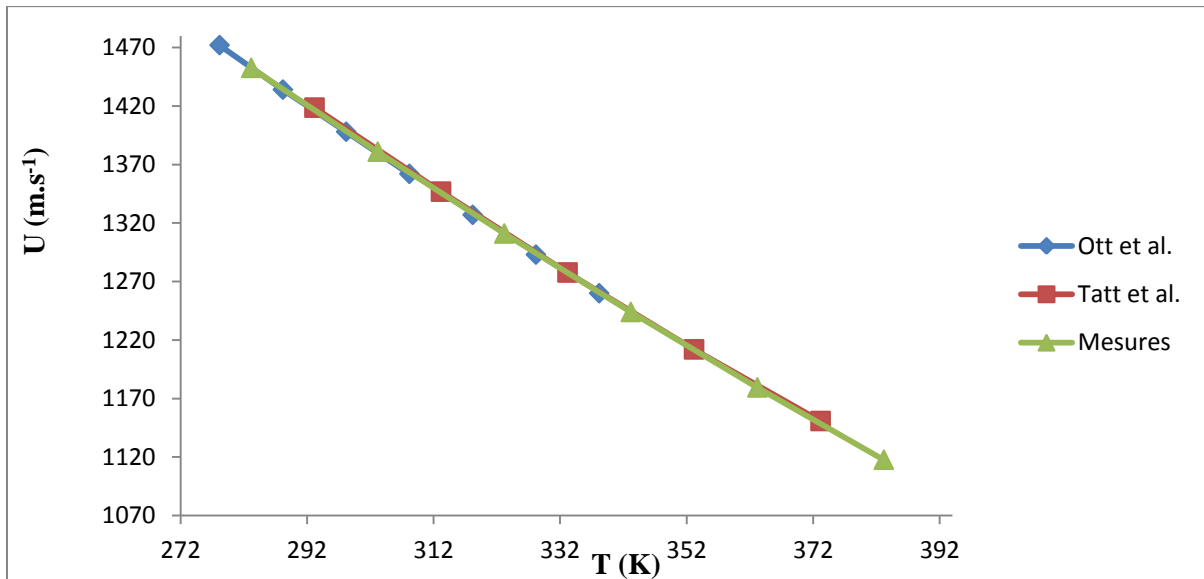


Figure III. 3 : Compatibilité des mesures avec les données de la littérature à pression atmosphérique pour le Linoleate de Méthyle

5. Variation de la vitesse du son avec les différents paramètres

L'objectif de ce paragraphe est de donner un aperçu des variations de la vitesse du son avec la pression, la température ainsi que la masse molaire. Ainsi les figures suivantes (figures III.4 à III.14) illustrent respectivement les variations de la vitesse du son avec les différents paramètres tels que la pression, la température et la masse moléculaire des EMHV, des EEHV et du Normafluid.

L'allure de ces faisceaux de courbes traduit un comportement régulier et monotone, tant en pression qu'en température. En effet, elle reste similaire pour l'ensemble des corps purs et du Normafluid. Il s'agit là d'un comportement classique de l'état liquide, avec des coefficients de pression $\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T$ et de température $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P$ respectivement > 0 et < 0 , en accord avec le fait que les ondes acoustiques se propagent d'autant plus vite dans un milieu plus dense.

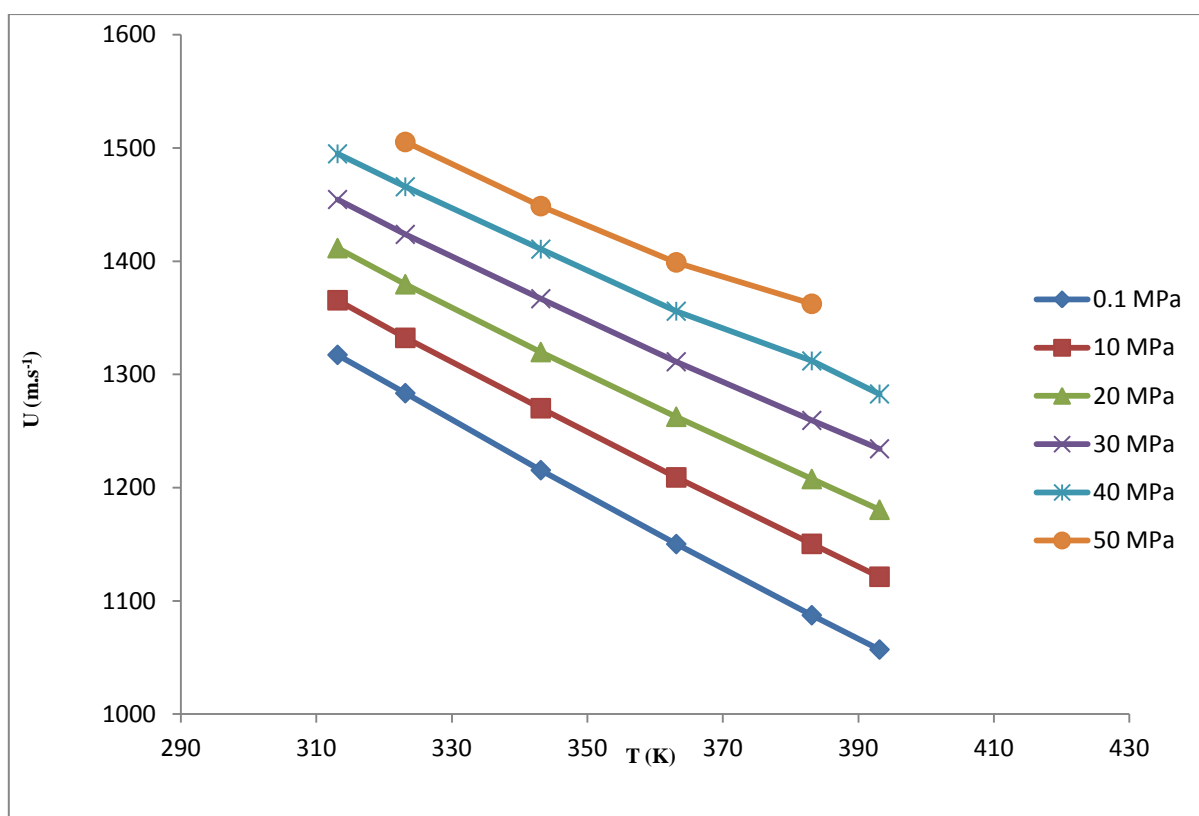
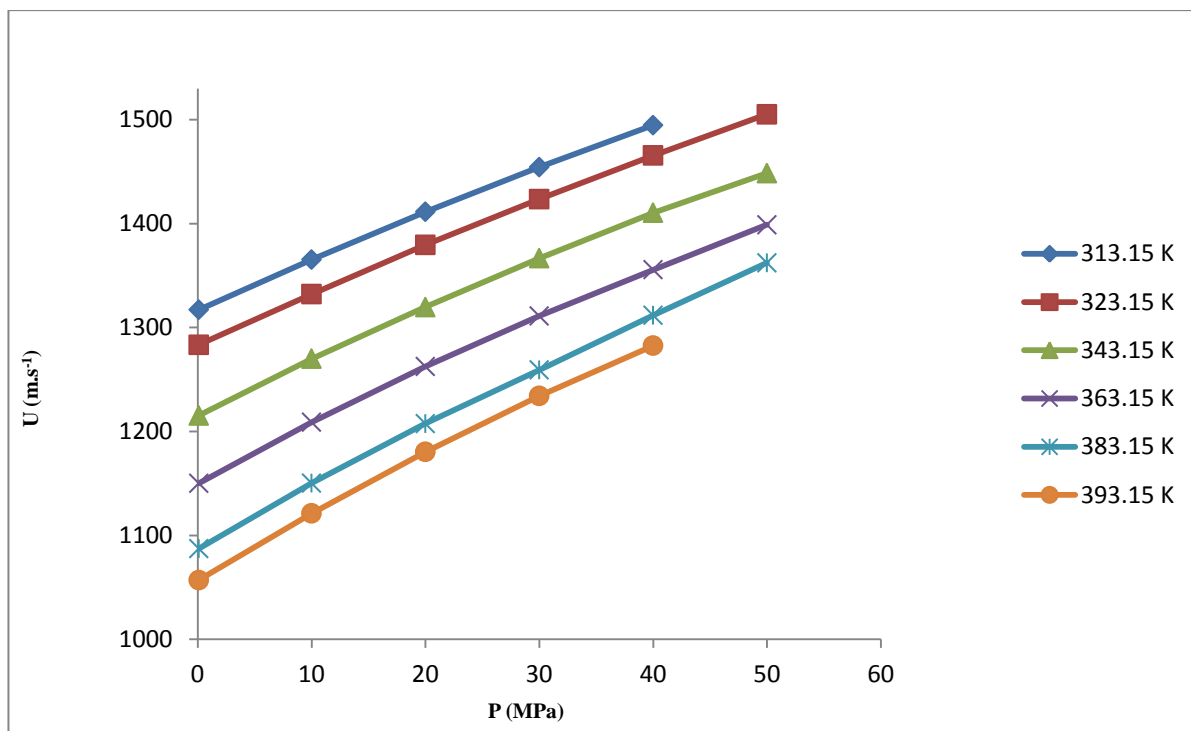


Figure III. 4 : Variation de la vitesse du son en fonction des paramètres P-T pour le Palmitate de Méthyle

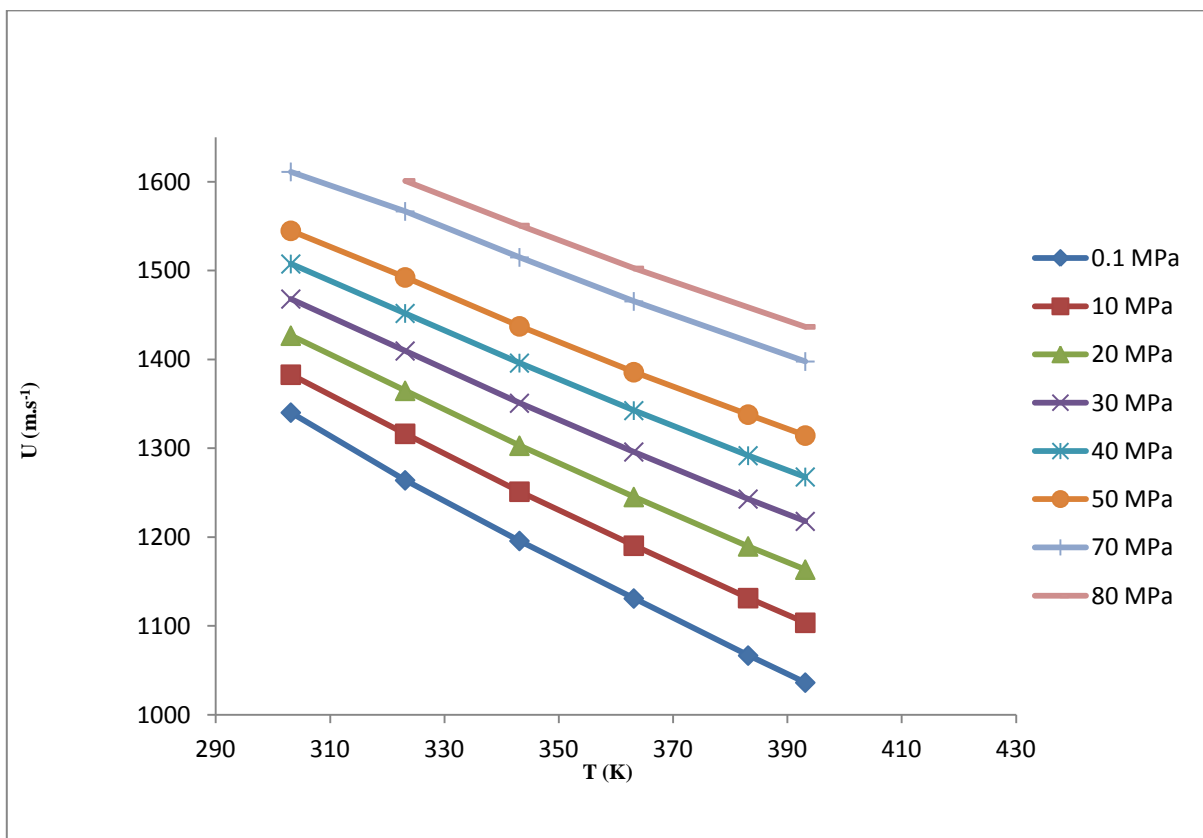
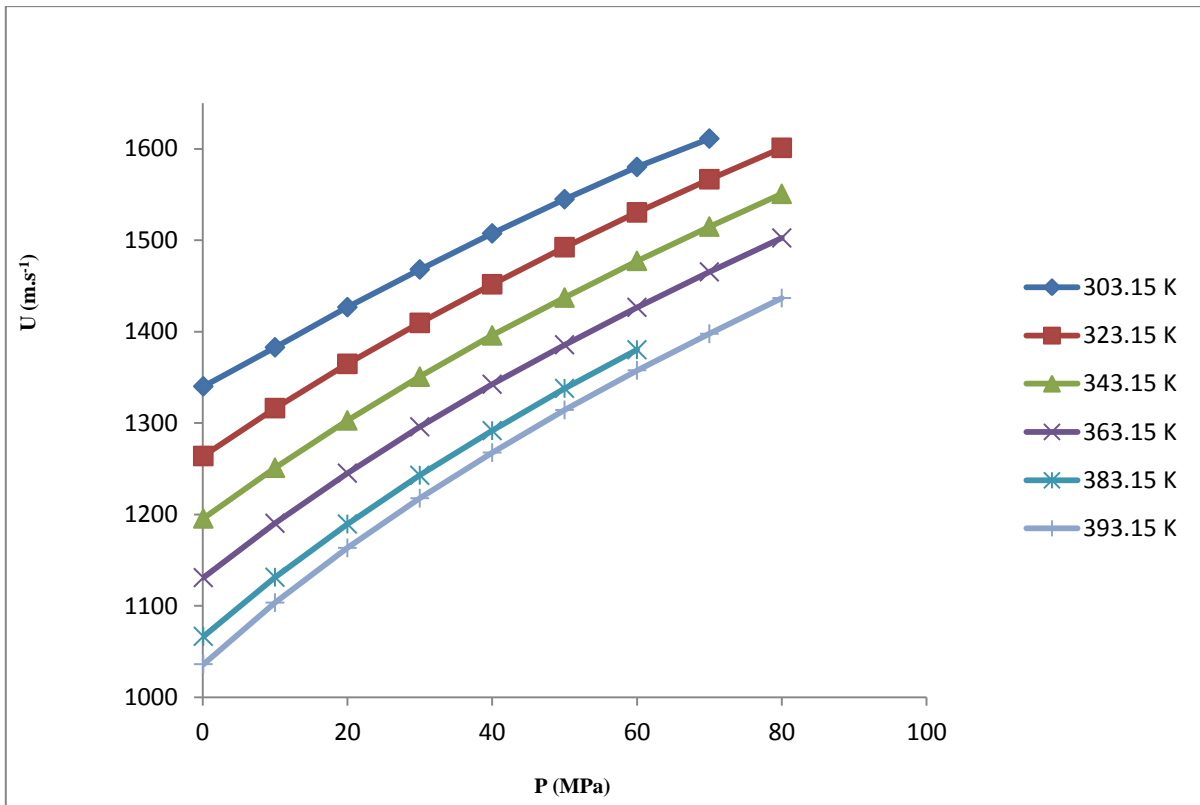


Figure III. 5: Variation de la vitesse du son en fonction des paramètres P-T pour le Myristate Méthyle

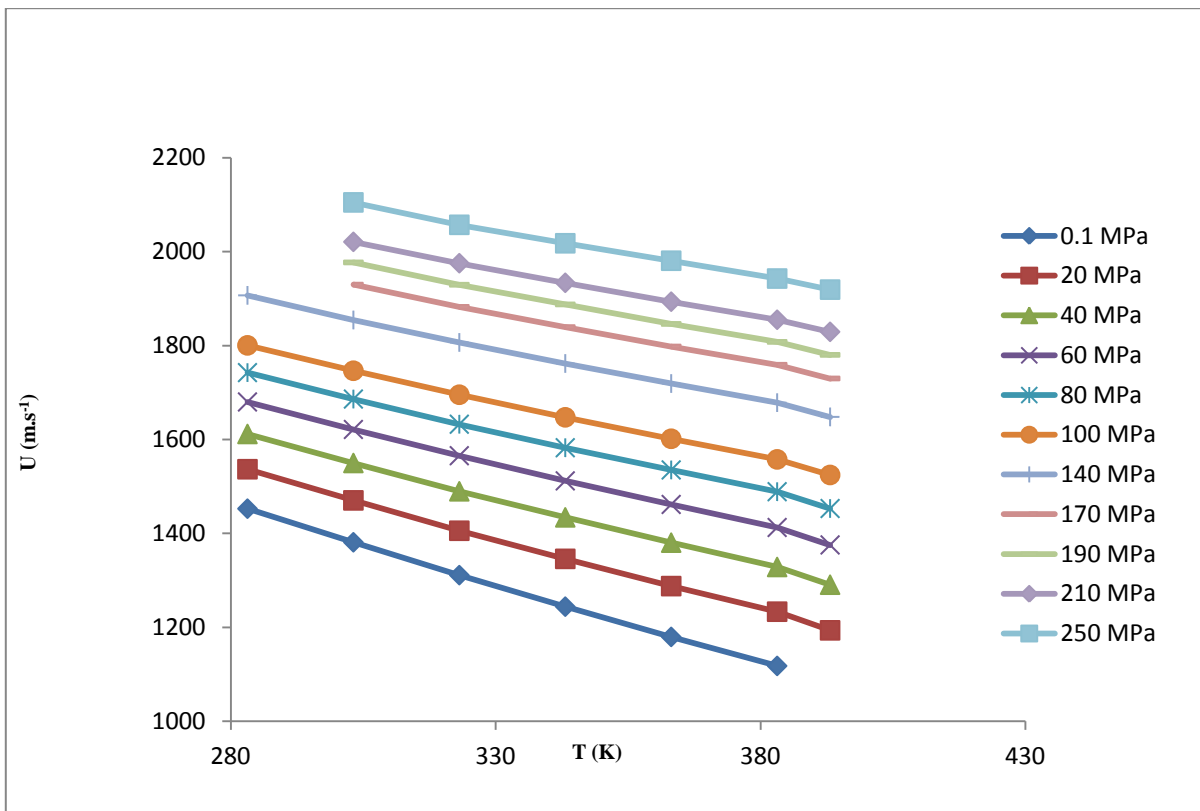
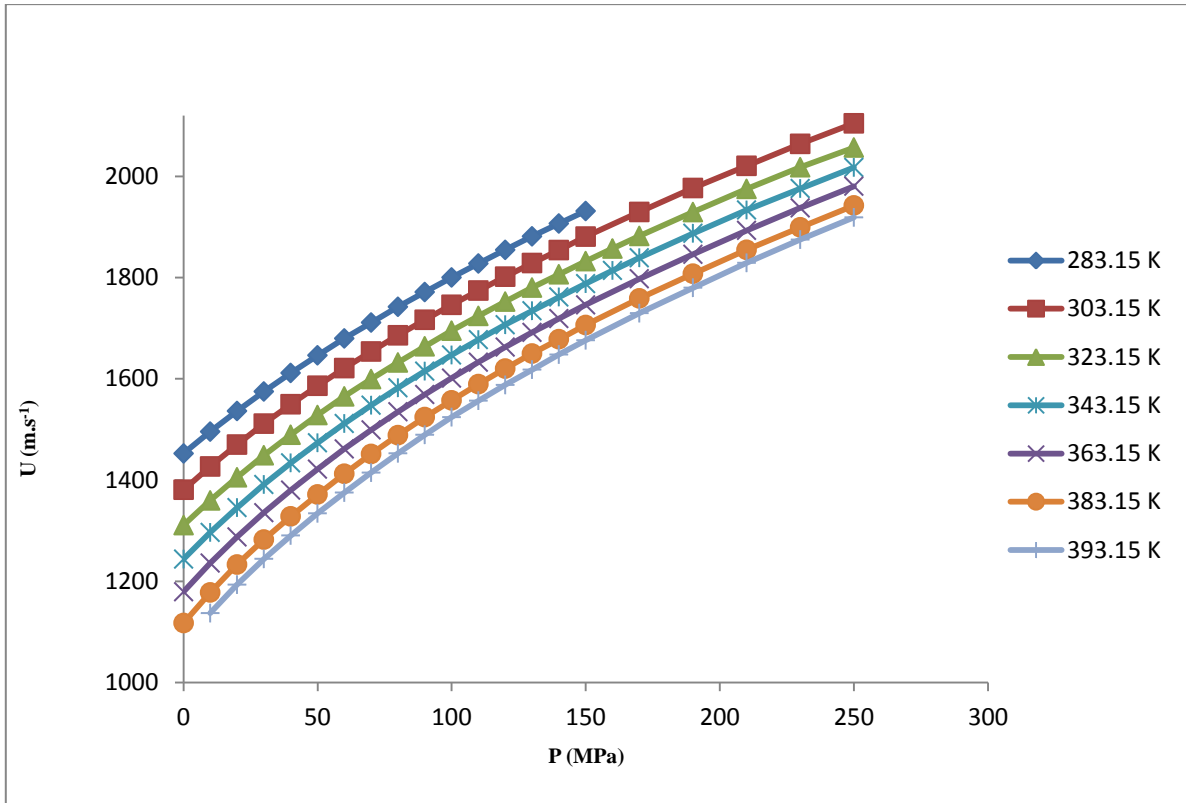


Figure III. 6 : Variation de la vitesse du son en fonction des paramètres P-T pour le Linoleate de Méthyle

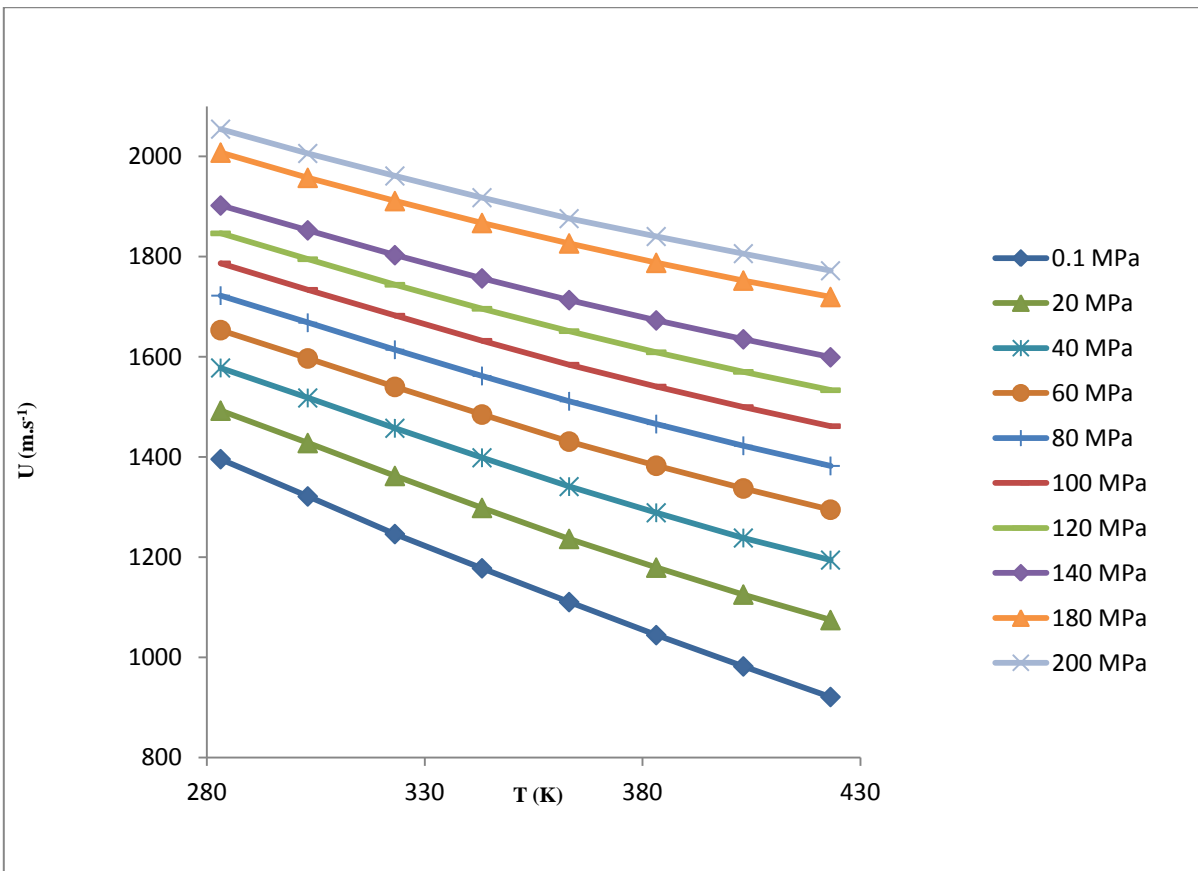
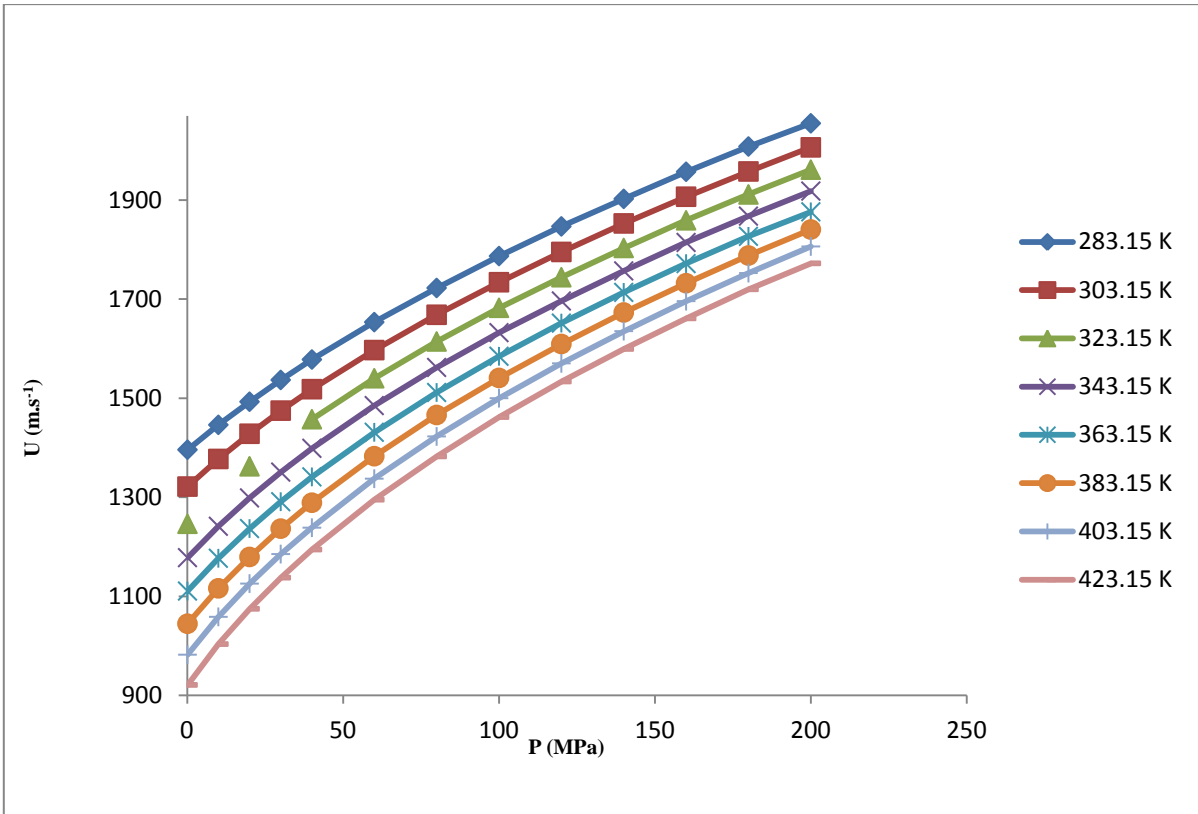


Figure III. 7 : Variation de la vitesse du son en fonction des paramètres P - T pour le Normafluid

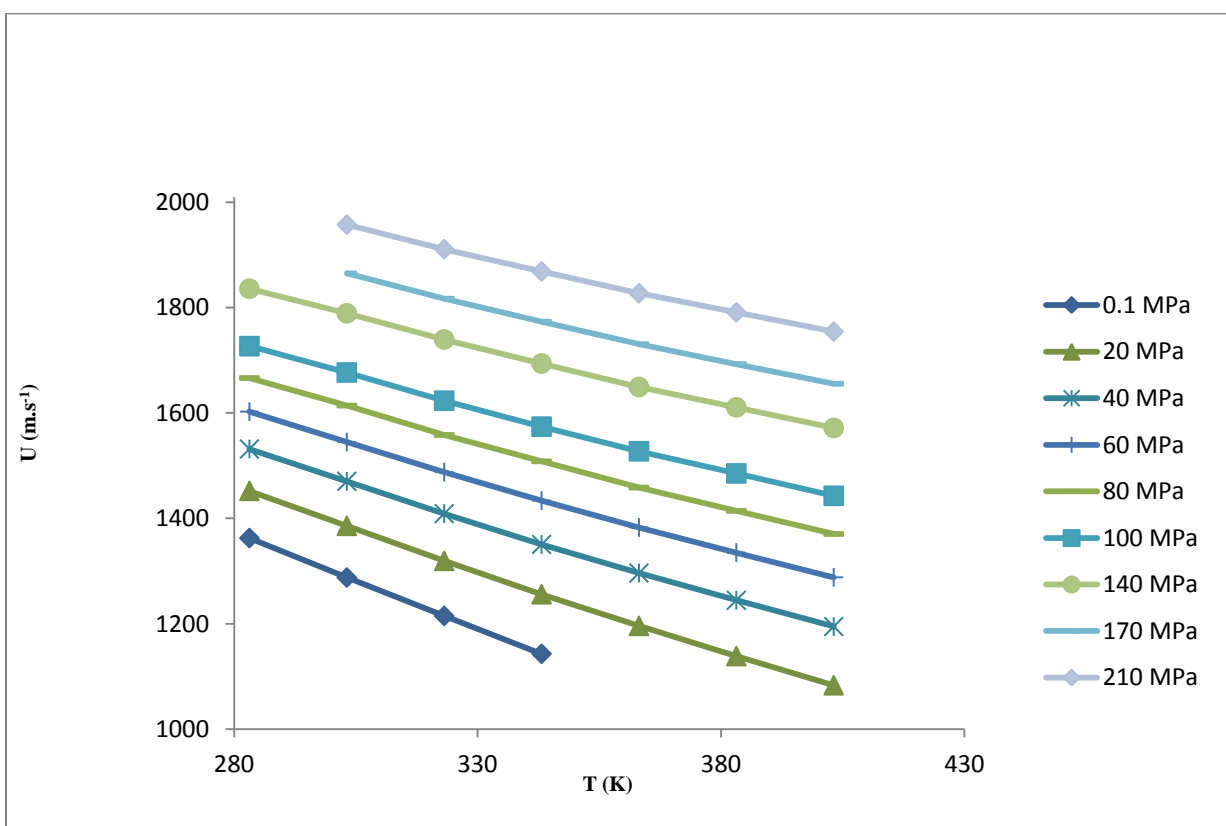
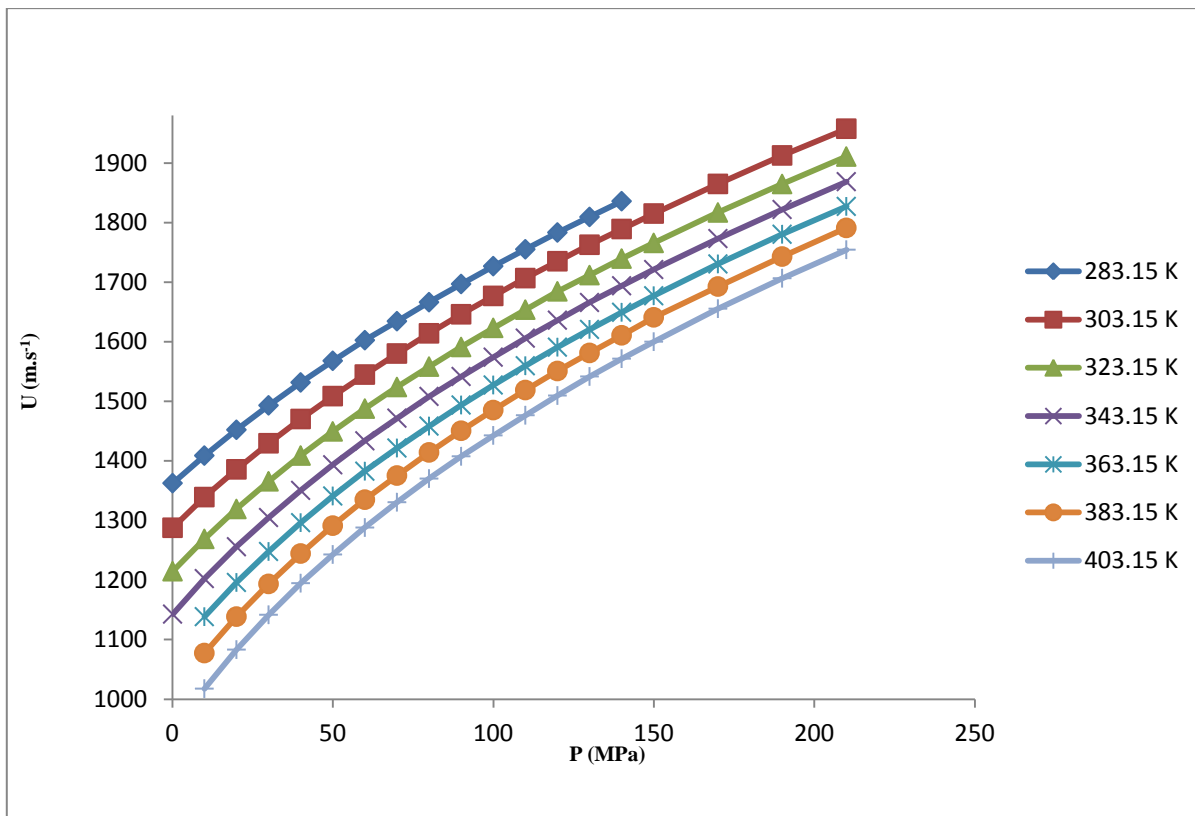


Figure III. 8: Variation de la vitesse du son en fonction des paramètres P - T pour le Decanoate de Méthyle

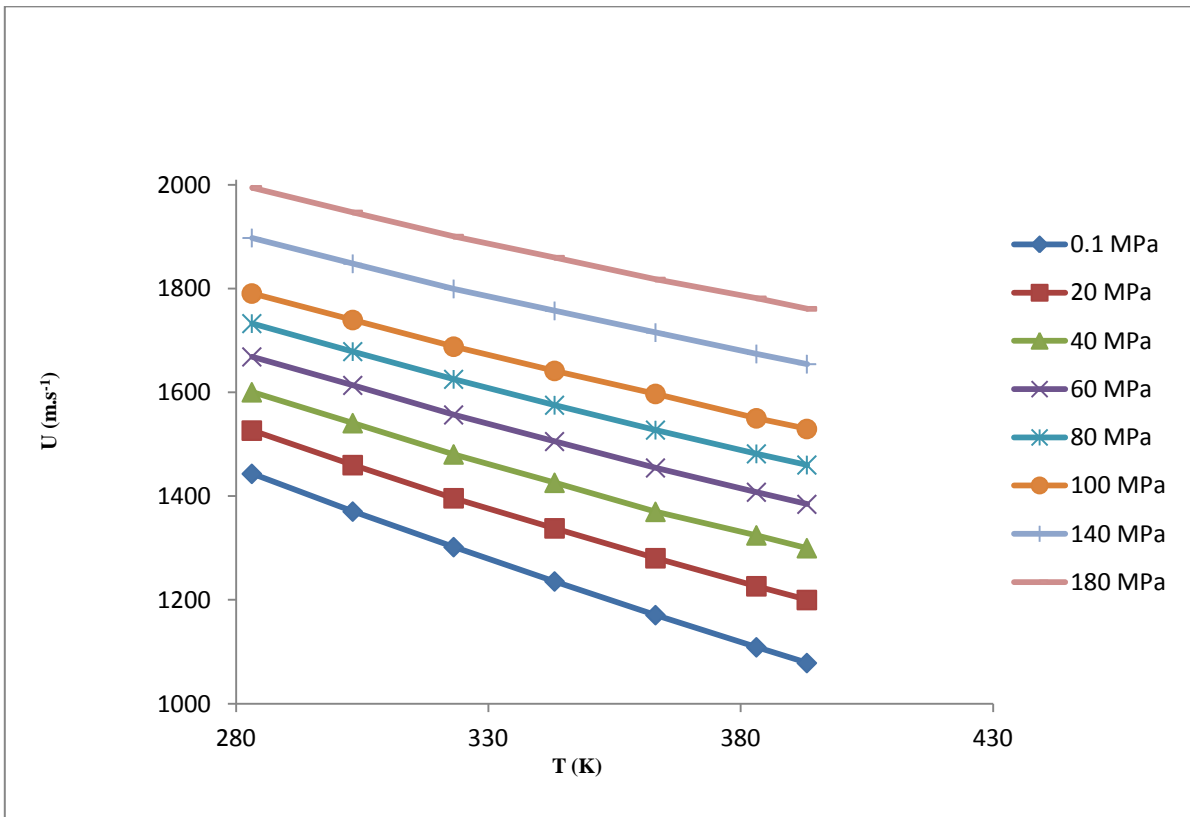
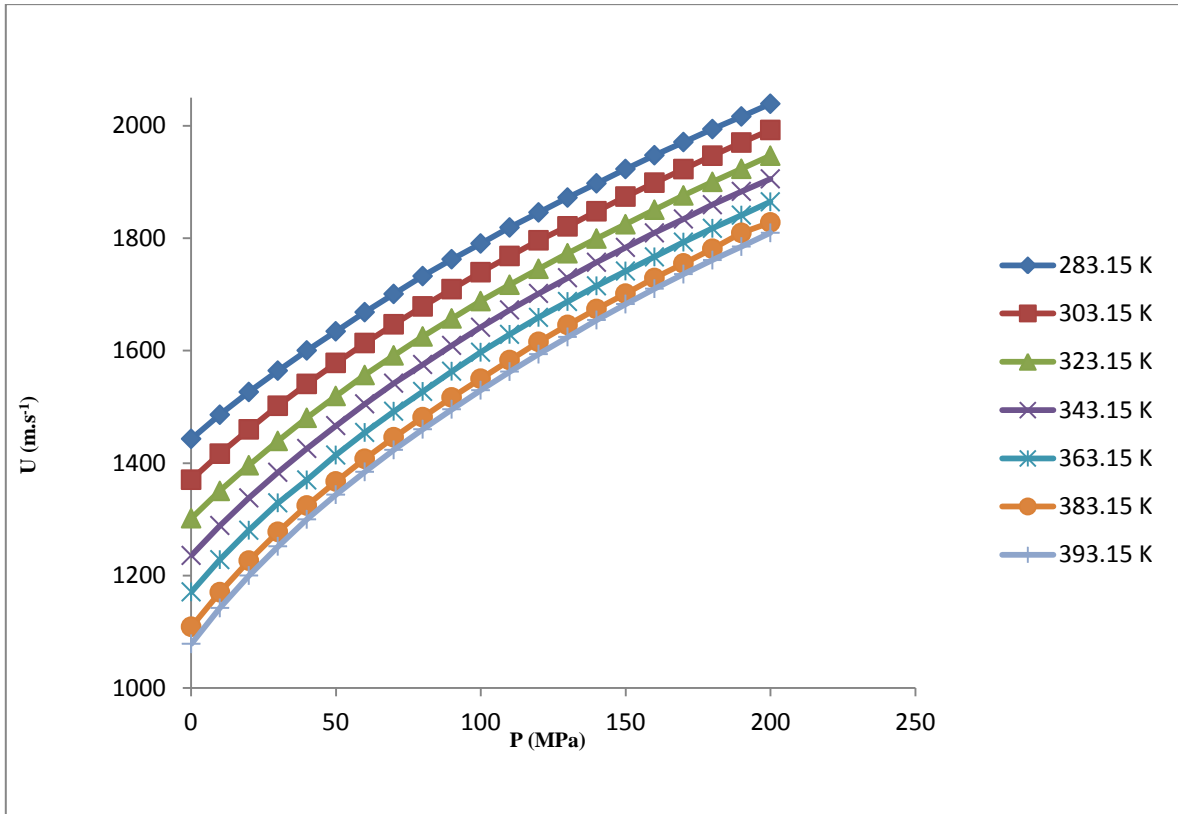


Figure III. 9 : Variation de la vitesse du son en fonction des paramètres P-T pour l'Oléate de Méthyle

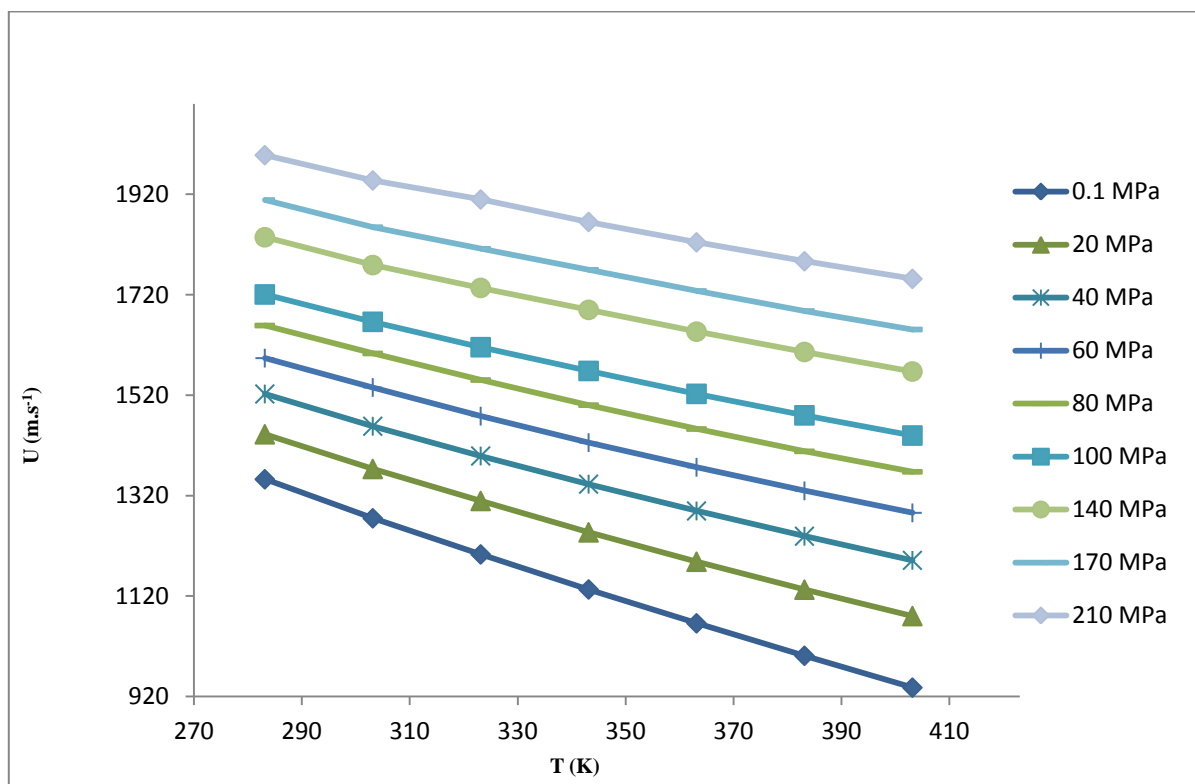
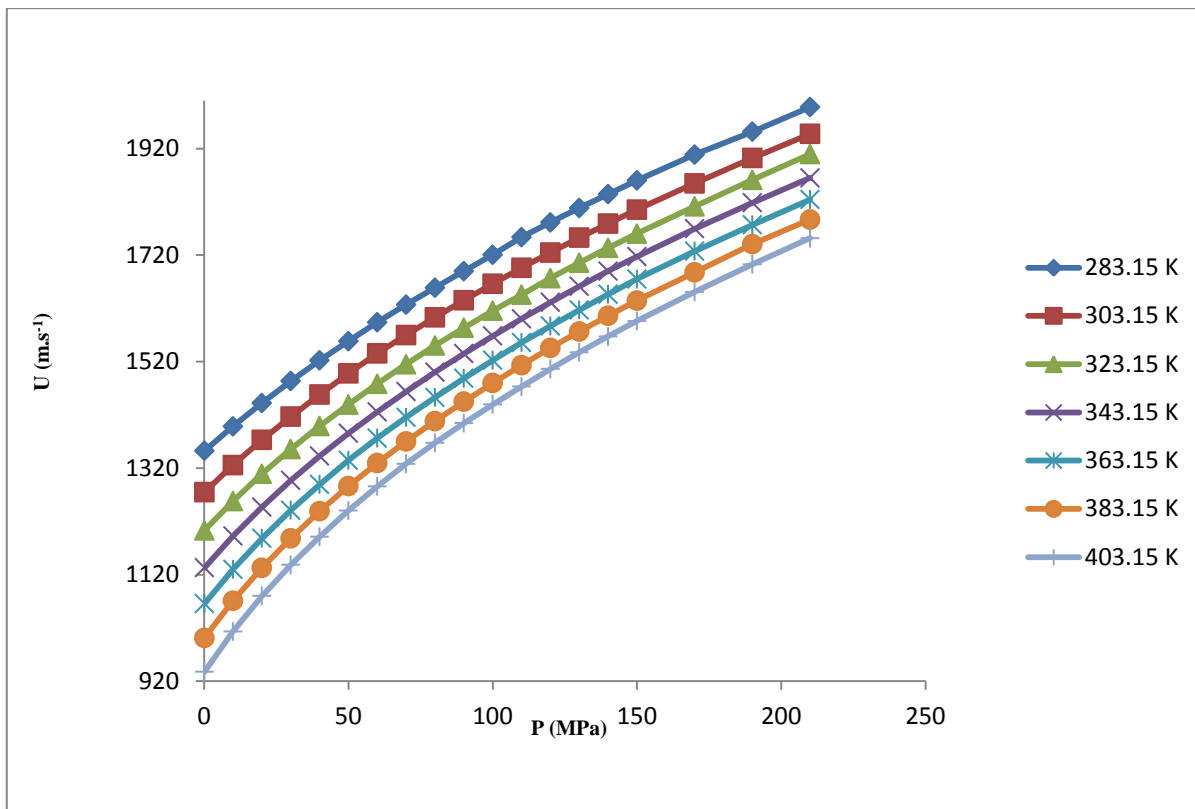


Figure III. 10 : Variation de la vitesse du son en fonction des paramètres P-T pour l'Ethyle Decanoate

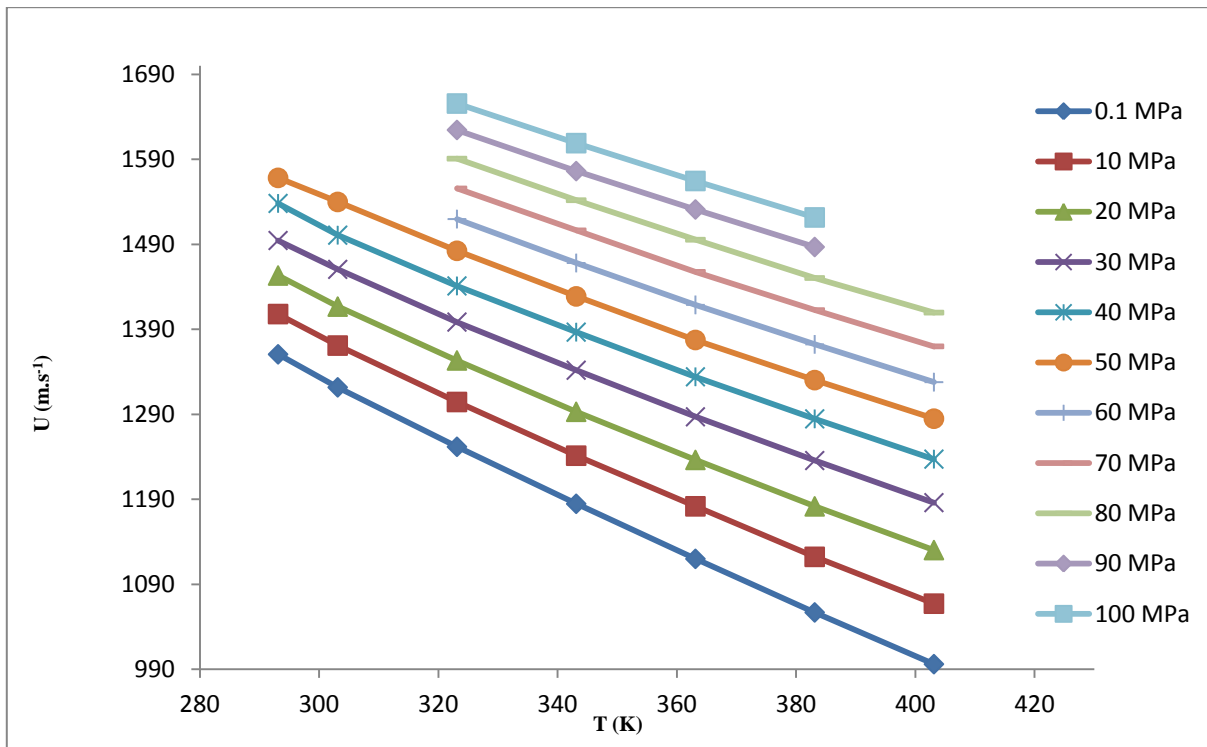
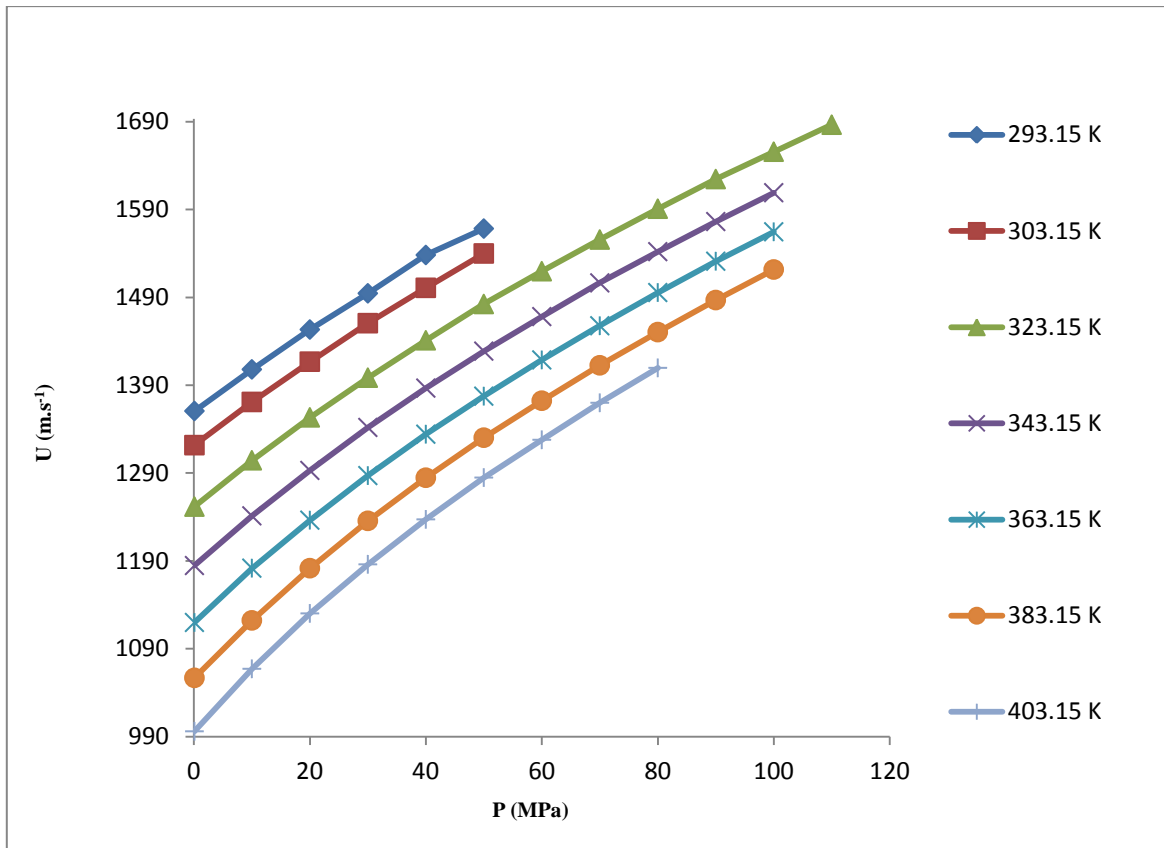


Figure III. 11 : Variation de la vitesse du son en fonction des paramètres P-T pour l'Ethyle Myristate

Les graphes (figure III.12 à III.13) suivants représentent les variations des masses moléculaires pour une température choisie arbitrairement ($T=323.15\text{ K}$) et pour différentes pressions. Nous tentons ici de voir l'évolution de la vitesse du son en fonction de la masse molaire pour chaque groupe considéré.

Ainsi l'allure des courbes montre que la vitesse du son augmente avec le poids moléculaire des EMHV saturés de même que pour les EEHV. Ceci est en accord avec le fait qu'une onde sonore se propage d'autant plus vite que le milieu parcouru est dense. Mais l'importance de ces variations traduite ici par la pente de la courbe, diminue au fur et à mesure que la masse molaire augmente. Ce comportement des EMHV saturé ou des EEHV est similaire à celui des alcanes, mais paraît différent dans le cas des EMHV insaturés. On constate une très faible décroissance de la vitesse du son avec la masse molaire. Il faut tout de même rester prudent au vu de la faible variation de la masse molaire des différents corps étudiés, mais aussi de l'insuffisance du nombre de points.

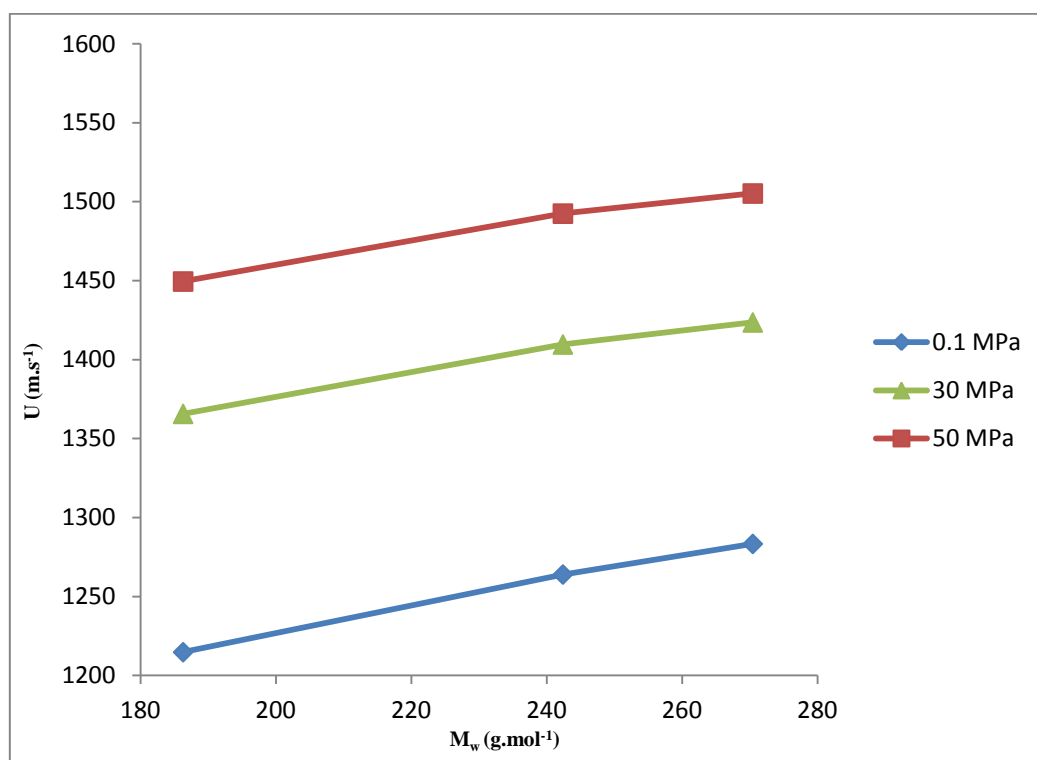


Figure III. 12 : Variation de la vitesse du son des Esters de Méthyles saturés en fonction de la masse molaire

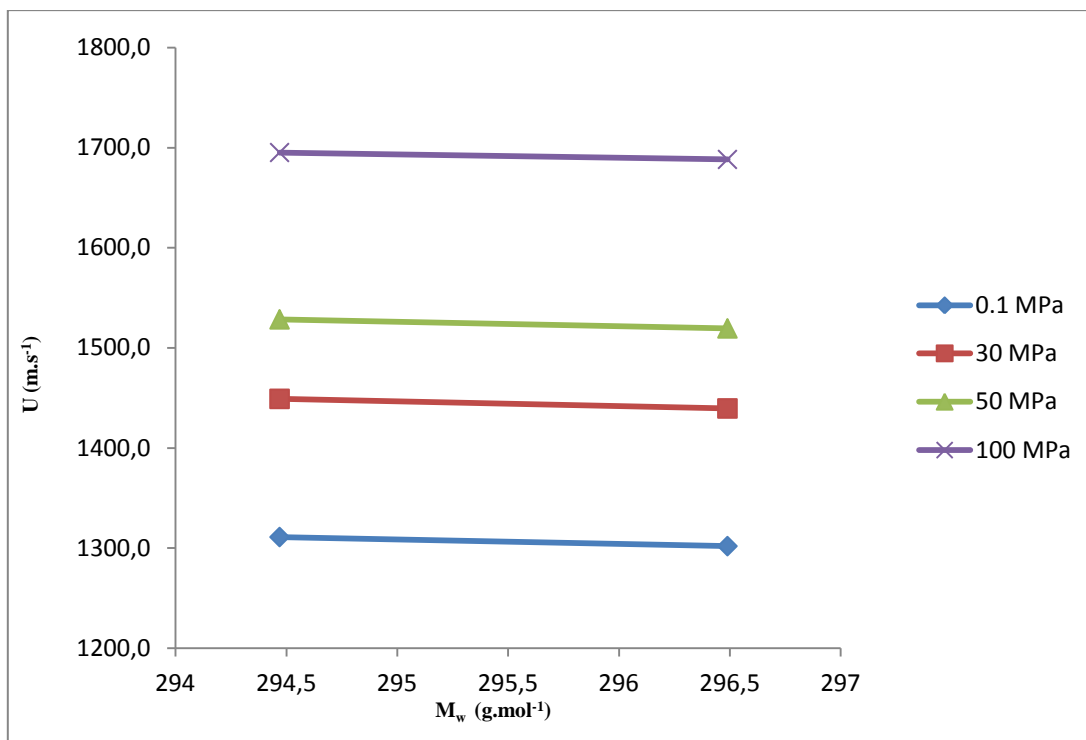


Figure III. 13 : Variation de la vitesse du son des Esters de Méthyles insaturés en fonction de la masse molaire (Linoléate de Méthyle et l'oléate de Méthyle)

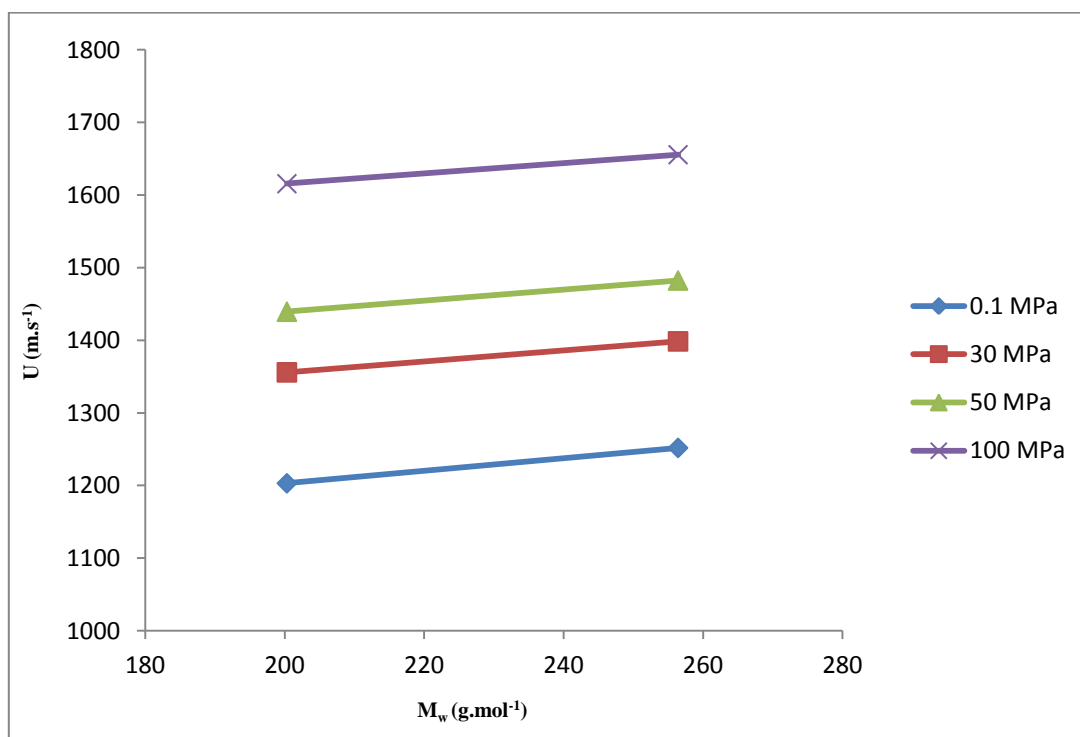


Figure III. 14 : Variation de la vitesse du son des Esters d'Ethyles en fonction de la masse molaire

6. Comparaison des mesures de vitesse du son entre le Normafluid et les Alkyles Esters

Le graphe suivant (figure III.15) permet de voir, à pression atmosphérique, les similitudes entre le Normafluid et les différents produits étudiés. On constate que les variations de la vitesse du son dans le cas des EMHV comme pour les EEHV sont fortement comparables. La vitesse du son du Normafluid se situe dans l'ordre de grandeur des différents corps purs ciblés. Ceci permet de confirmer que le Normafluid est un diesel de référence.

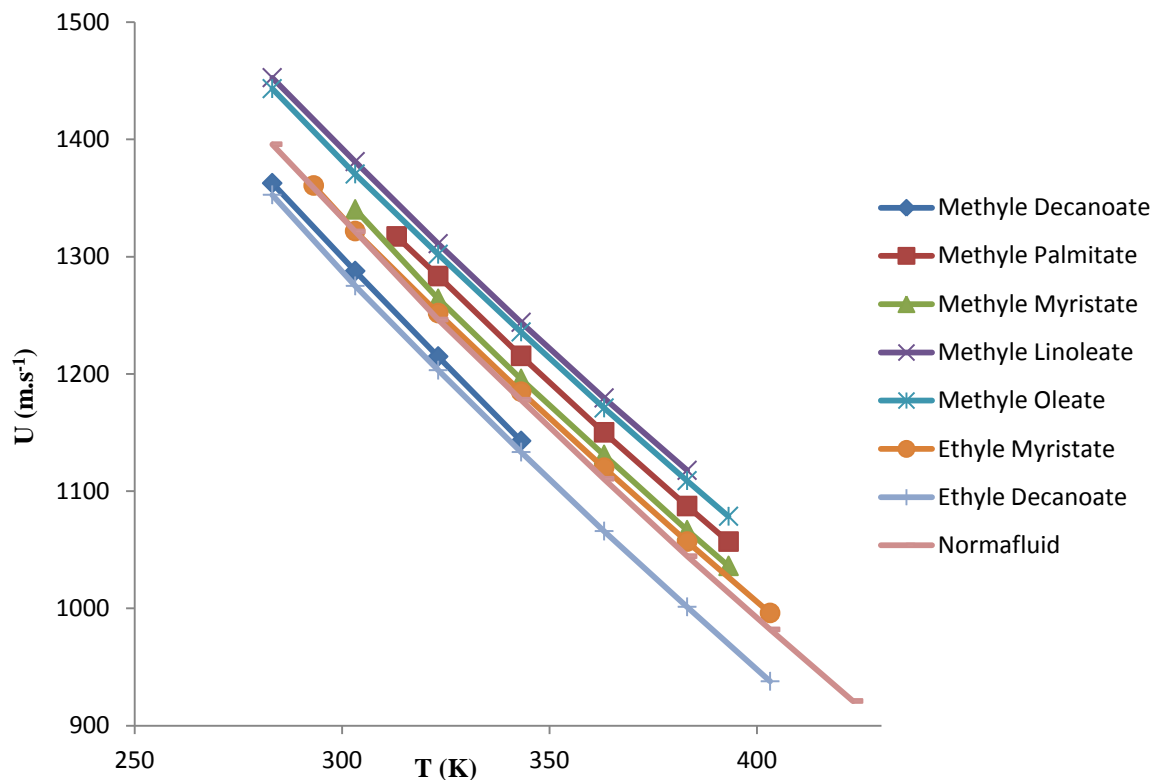


Figure III. 15 : Comparaison des variations en fonction de la température du Normafluid et des Alkyles Esters à pression atmosphérique

V. Résultats expérimentaux relatifs aux mesures de Densité

Les mesures de densité ont été réalisées dans les gammes de pression et de température comme indiquées dans le tableau III. 13. Les résultats expérimentaux relatifs à la variation de la densité en fonction de la pression et de la température des produits qu'on vient de citer sont

présentés dans les tableaux (III.14 à III.21) suivants. Ils seront comparés avec les données de la littérature afin d'estimer leurs précisions et donc leurs fiabilités.

Tableau III. 13: Définition des domaines d'investigation pour les mesures de densité

Corps	Noms scientifiques	M _w (g,mol ⁻¹)	P (MPa)	T(K)
Normafluid	---	---	0,1---100	283,15---403,15
M. Decanoate	Methyle caprate	186,29	0,1---100	293,15---393,15
M. Palmitate	Methyle hexadecanoate	270,45	0,1---70	313,15---383,15
M. Oleate	Methyle <i>cis</i> -9-octadecenoate	296,49	0,1---100	293,15---393,15
M. Linoleate	Methyle <i>cis,cis</i> -9,12-octadecadienoate	294,47	0,1---100	293,15---393,15
M. Myristate	Methyle tetradecanoate	242,4	0,1---70	303,15---393,15
E. Decanoate	Ethyle caprate	200,32	0,1---100	293,15---393,15
E. Myristate	Ethyle tetradecanoate	256,42	0,1---100	293,15---393,15

1. Résultats expérimentaux relatifs au Normafluid

Tableau III. 14: Densité en Kg.m⁻³ du Normafluid en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K								
	283,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	363,15	383,15	403,15
0,1	827,4	813,4	806,6	799,7	792,5	785,6	771,1	756,6	742,4
10	833,3	820,0	813,2	806,6	799,9	793,4	780,0	766,4	752,9
20	838,7	826,0	819,5	813,2	806,8	800,6	787,9	775,2	762,5
30	843,9	831,6	825,4	819,3	813,1	807,1	795,0	783,1	771,0
40	848,7	836,8	830,9	824,9	819,0	813,3	801,6	790,3	778,7
50	853,3	841,7	836,0	830,2	824,6	819,1	807,8	796,8	785,8
60	857,6	846,4	840,8	835,2	829,8	824,4	813,5	802,9	792,3
70	861,7	850,9	845,3	839,8	834,7	829,5	818,9	808,6	798,4
80	865,7	855,0	849,9	844,4	839,3	834,3	824,0	813,8	804,1
90	869,5	859,1	854,1	848,7	843,7	838,8	828,9	818,9	809,4
100	873,1	862,9	858,1	852,9	848,0	843,2	833,5	823,7	814,5

2. Résultats expérimentaux relatifs aux Esters de Méthyles d'huiles végétales étudiés

Tableau III. 15: Densité en Kg.m^{-3} du Decanoate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K										
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15	383,15	393,15
0,1	872,1	863,6	855,9	847,7	839,4	830,8	822,4	814,5	805,4	797,5	788,7
10	878,9	871,0	863,1	855,4	847,3	839,5	831,4	814,6	806,8	797,8	790,3
20	885,0	877,4	869,9	862,5	854,4	847,6	839,8	823,7	816,0	808,4	800,1
30	890,9	883,5	876,2	869,0	861,5	854,6	847,4	832,4	825,2	818,1	810,1
40	896,5	889,3	882,2	875,0	867,9	861,4	854,3	840,3	833,4	826,7	819,2
50	901,7	894,6	887,8	880,8	874,0	867,6	860,8	847,7	841,1	834,6	827,5
60	906,6	899,6	893,0	886,5	879,6	873,4	867,0	854,4	848,0	841,7	835,0
70	911,3	904,5	898,1	891,7	885,0	879,0	872,6	860,7	854,8	848,6	842,0
80	915,5	909,1	902,9	896,7	890,1	884,3	878,1	866,5	860,9	855,1	848,6
90	920,1	913,6	907,5	901,4	894,9	889,4	883,3	872,0	866,9	861,1	854,7
100	924,3	917,9	911,9	905,8	899,6	894,3	888,2	877,3	872,3	866,7	860,6

Tableau III. 16: Densité en Kg.m^{-3} du Palmitate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K										
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15	383,15	393,15
0,1			849,9	842,5	835,2	827,8	820,9	812,8	804,6	797,4	
10			856,3	849,0	842,0	835,1	827,7	812,7	813,8	806,8	
20			861,8	855,5	848,7	842,0	835,1	820,3	821,7	815,1	
30			867,9	861,4	854,9	848,5	841,7	828,0	829,0	822,7	
40			872,1	866,8	860,4	854,4	847,9	835,0	835,7	829,6	
50			878,4	871,8		859,6	853,8		841,9		
60				877,1		864,9	859,2				
70				882,1			864,4				

Tableau III. 17: Densité en Kg.m^{-3} de l'Oléate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K										
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15	383,15	393,15
0,1	873,8	866,3	859,6	852,4	844,8	837,8	830,4	823,8	815,2	808,4	800,8
10	880,0	872,8	865,8	858,9	851,7	845,2	838,0	831,3	824,2	817,4	810,2
20	885,3	878,4	871,7	865,1	858,3	851,9	845,1	838,7	832,0	825,5	818,5
30	890,6	883,9	877,5	870,9	864,2	858,1	851,5	845,5	839,1	832,7	826,2
40	895,5	888,9	882,5	876,1	869,7	864,0	857,5	851,8	845,7	839,5	833,2
50	900,1	893,7	887,5	881,1	875,0	869,5	863,3	857,7	851,8	845,9	839,6
60	904,5	898,3	892,2	886,2	880,1	874,6	868,7	863,1	857,5	851,8	845,7
70	908,9	902,7	896,7	891,0	884,9	879,5	873,8	868,4	862,9	857,5	851,7
80	912,6	906,9	901,2	895,5	889,4	884,4	878,7	873,3	868,2	862,8	857,2
90	916,9	910,9	905,2	899,7	893,9	889,0	883,6	878,1	873,0	867,9	862,4
100	920,7	915,4	909,7	904,1	898,2	893,4	888,2	882,9	878,1	873,2	867,6

Tableau III. 18: Densité en Kg.m^{-3} du Linoléate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K										
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15	383,15	393,15
0,1	885,2	877,7	870,9	863,7	856,3	849,1	841,8	834,7	826,5	819,3	811,9
10	891,2	884,0	877,1	870,1	863,0	856,2	849,3	842,2	835,3	828,2	820,9
20	896,6	889,6	882,9	876,3	869,5	863,0	856,2	849,5	842,9	836,2	829,3
30	901,8	895,0	888,5	882,0	875,4	869,3	862,8	856,4	849,9	843,5	837,0
40	906,8	900,1	893,7	887,3	881,3	875,1	868,9	862,6	856,4	850,2	844,1
50	911,4	905,0	898,8	892,4	886,5	880,8	874,6	868,4	862,4	855,8	850,5
60	915,9	909,5	903,3	897,4	891,5	885,9	879,9	873,9	868,3	862,7	856,7
70	920,2	914,0	908,0	902,1	896,4	890,9	885,2	879,1	873,9	868,2	862,4
80	924,0	918,1	912,2	906,7	900,9	895,7	890,0	884,1	879,3	872,5	867,9
90	928,2	922,2	916,6	910,9	905,4	900,3	894,7	889,0	884,3	878,7	873,0
100	932,3	926,2	920,6	915,1	910,0	904,7	899,3	893,9	889,1	883,9	878,1

Tableau III. 19: Densité en Kg.m^{-3} du Myristate de Méthyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K										
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15	383,15	393,15
0,1		861,5	852,1	844,4	837,1	829,5	821,7	812,6	804,6	796,4	788,5
10		865,9	857,2	850,6	842,8	836,5	829,3	820,8	814,1	806,1	798,6
20		870,7	863,5	856,8	849,3	842,9	835,9	828,7	822,2	814,8	807,6
30		876,3	869,3	862,4	855,7	849,6	842,8	836,2	830,0	822,7	816,0
40		881,4	874,8	868,0	861,5	855,9	849,2	842,7	837,0		823,5
50		886,3	880,0	873,3	867,1	861,4	855,3				
60			885,0	878,7	873,1						
70			889,6								

3. Résultats expérimentaux relatifs aux Esters d'Ethyles d'huiles végétales étudiés

Tableau III. 20: Densité en Kg.m^{-3} du Decanoate d'Ethyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K										
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15	383,15	393,15
0,1	863,8	855,5	848,0	839,7	831,2	822,9	814,4	806,4	797,3	789,4	780,8
10	870,8	863,2	855,2	847,5	839,4	831,4	823,6	815,9	807,9	800,6	792,2
20	877,1	869,7	862,0	854,8	846,9	839,6	832,1	824,7	817,1	810,4	802,3
30	883,0	875,8	868,5	861,5	854,0	846,9	839,6	832,7	825,5	819,1	811,5
40	888,6	881,5	874,4	867,5	860,4	853,8	846,7	840,1	833,4	827,0	819,8
50	893,8	887,0	880,0	873,2	866,4	860,0	853,2	846,8	840,5	834,3	827,4
60	898,8	892,1	885,4	879,1	872,2	865,9	859,3	853,1	847,1	841,2	834,4
70	903,5	897,1	890,5	884,3	877,5	871,5	865,2	859,3	853,1	847,6	841,0
80	907,7	901,7	895,4	889,3	882,6	876,8	870,6	864,8	859,2	853,6	847,2
90	912,2	906,3	900,0	894,1	887,5	881,9	875,8	870,1	864,7	859,3	853,0
100	916,4	910,6	904,4	898,4	892,2	886,7	880,8	875,1	869,8	864,9	858,4

Tableau III. 21: Densité en Kg.m^{-3} du Myristate d'Ethyle en fonction de la température et de la pression

P/MPa	T/K										
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15	383,15	393,15
0,1	861,0	853,3	845,6	838,5	830,6	823,2	815,6	808,4	800,1	792,1	784,5
10	867,5	860,2	852,7	845,4	838,0	831,1	823,9	816,6	809,9	802,1	794,6
20	873,2	866,2	859,0	852,0	844,9	838,6	831,8	824,6	817,9	810,7	803,7
30	878,7	871,9	864,9	858,2	851,3	845,2	838,7	831,8	825,5	818,5	812,0
40	883,8	877,3	870,5	863,9	857,2	851,3	845,0	838,6	832,4	825,9	819,5
50	888,7	882,2	875,7	869,2	862,9	857,1	850,8	845,0	838,8	832,5	826,4
60	893,6	887,0	880,8	874,7	868,2	862,5	856,4	850,6	844,9	838,9	832,9
70		891,7	885,5	879,8	872,3	867,7	861,8	856,1	850,6	845,0	839,0
80		896,0	890,8	884,5	878,0	872,8	866,9	861,3	856,2	850,5	844,7
90		900,3	894,9	888,9	884,7	877,5	871,8	866,3	861,3	855,9	850,1
100		904,4	899,1	893,1	888,0	882,1	876,4	871,1	866,1	861,0	855,6

4. Comparaison des données expérimentales avec celles bibliographiques

Une étude bibliographique a permis de montrer que certains auteurs ont étudié l'influence des paramètres tels que la pression et la température sur la densité des Alkyles Esters. **Pratas et al. (2010)** ont publié des résultats de leurs mesures de densité sur les EMHV et les EEHV à pression atmosphérique dans une gamme de température allant de 278,15 à 368,15 K. **Tat et al. (2003)** quant à eux ont publié des données sous pression jusqu'à 40 MPa sur une plage de température variant entre 293,15 à 373,15 K. **Outcalt (2011)** a publié des mesures de densité dans des gammes de température et de pression allant respectivement de 270 à 470 K et de 0,083 à 49.9 MPa.

Nos mesures de densité sont fortement comparables avec les données de **Pratas et al. (2010)** avec une déviation moyenne absolue (AAD%) inférieure à 0,08 %. En outre, nos mesures sont comparées aux corrélations de (Tait) fournies par **Outcalt (2011)** sur le Linoleate de Méthyle et sur l'Oléate de Méthyle, on obtient ainsi une déviation moyenne absolue (AAD%) de 0.05% figure III.16.

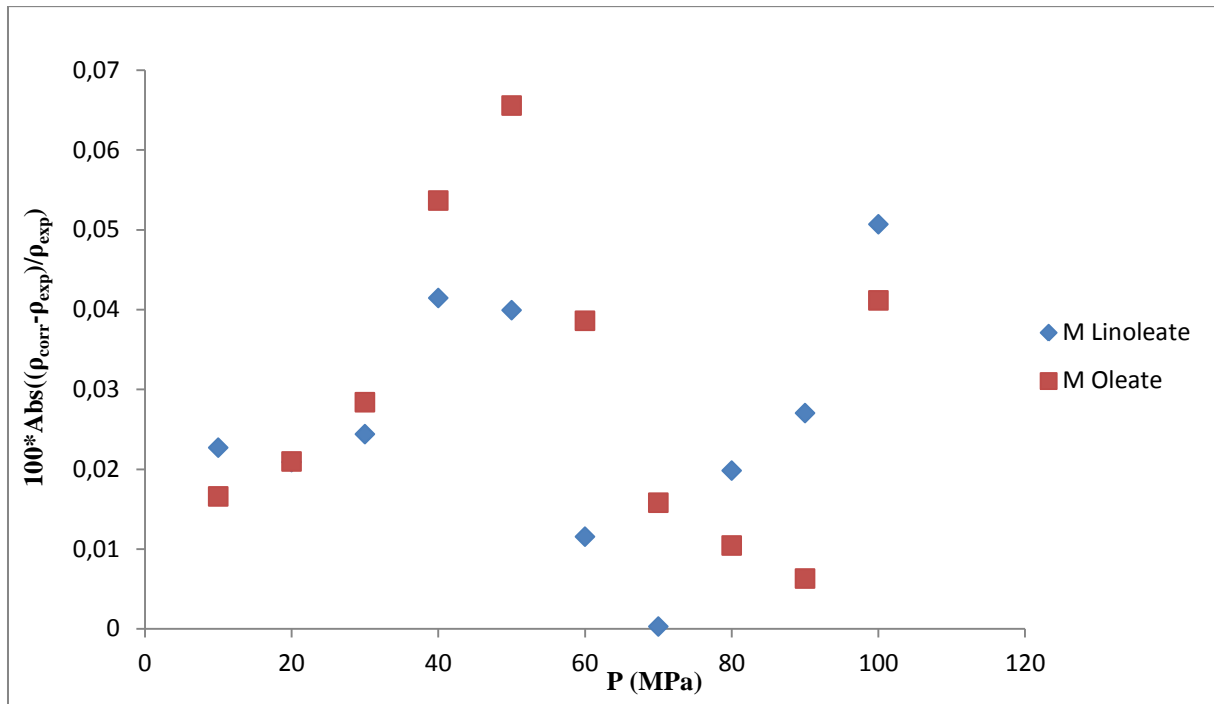


Figure III. 16 : Variation de l'erreur relative calculée avec les données d'Outcalt à 323.15 K en fonction de la pression

5. Variation de la densité avec les différents paramètres

L'objectif de ce paragraphe est de donner un aperçu des variations de la densité avec la pression, la température et la masse molaire pour chaque produit étudié.

Les figures suivantes (figures III.17 à III.24 et III.25 à III.27) illustrent respectivement les variations de la densité avec les différents paramètres tels que la pression, la température et la masse moléculaire des EMHV, des EEHV et du Normafluid. Une comparaison entre le comportement des corps purs et du fluide de référence est aussi proposée.

L'allure de ces faisceaux de courbes relatives à la masse volumique confirme des tendances tout à fait habituelles pour l'état liquide et parfaitement décrites dans la littérature avec des coefficients de pression $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T > 0$ et de température $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P < 0$.

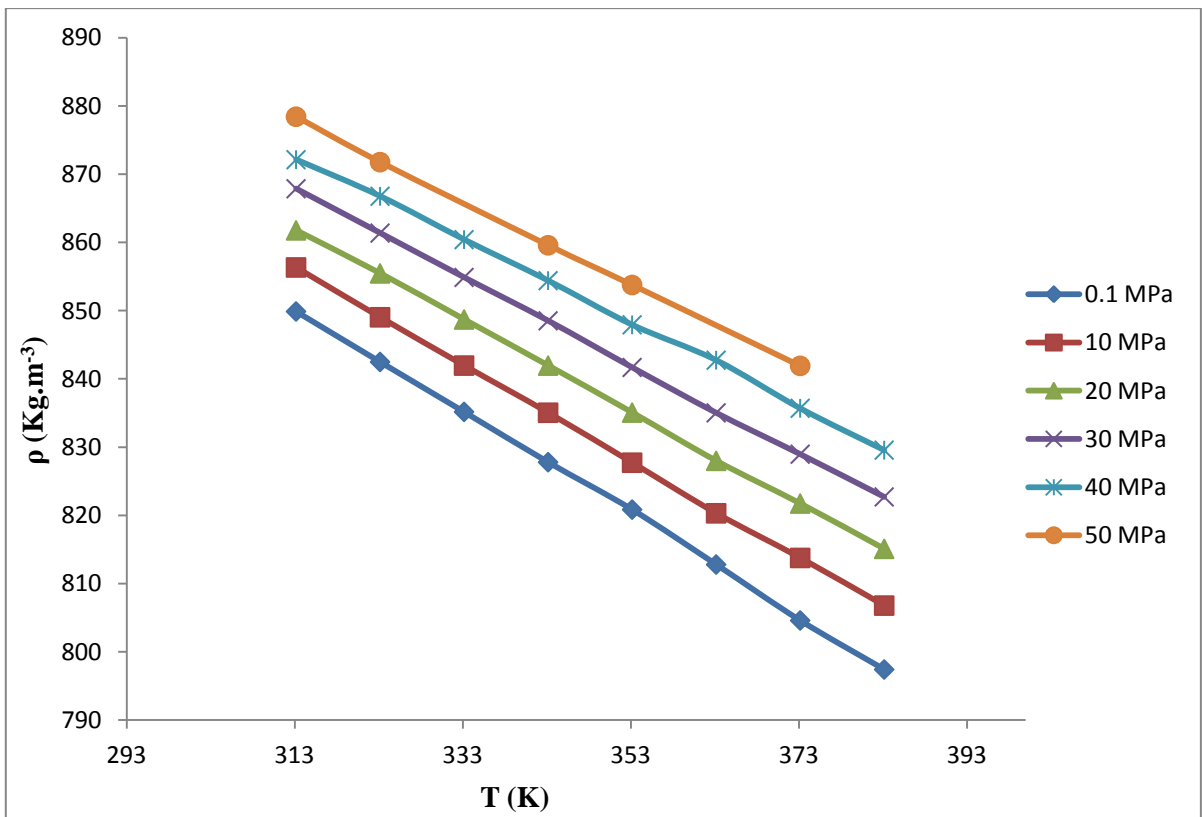
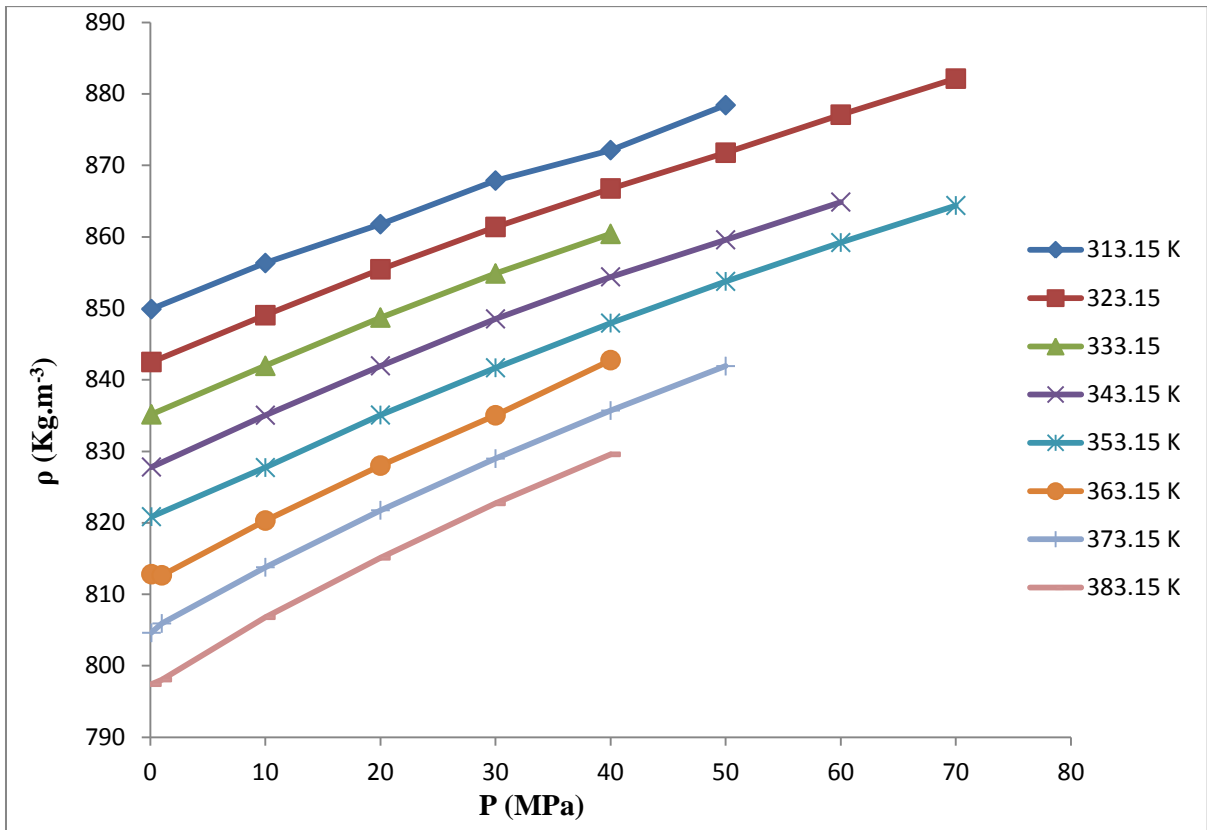


Figure III. 17: Variation de la densité en fonction des paramètres P-T pour le Palmitate de Méthyle

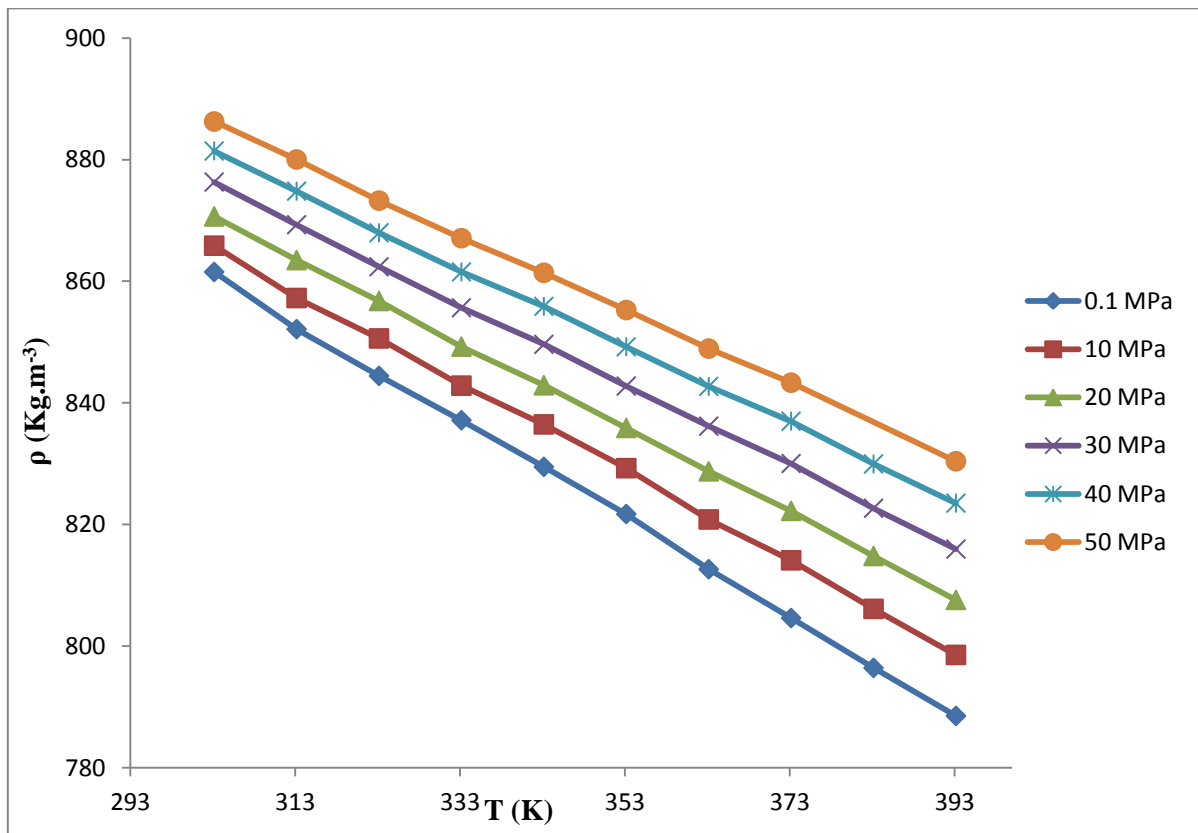
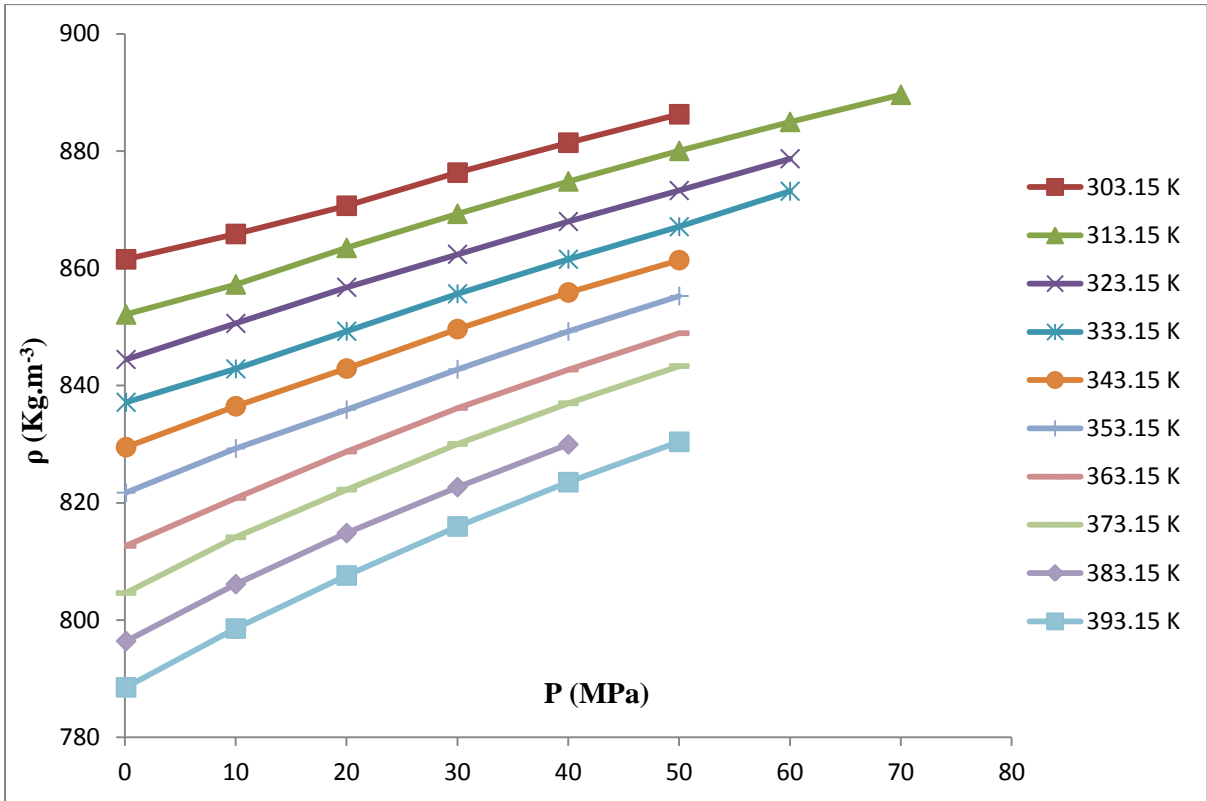


Figure III. 18 : Variation de la densité en fonction des paramètres P - T pour le Myristate de Méthyle

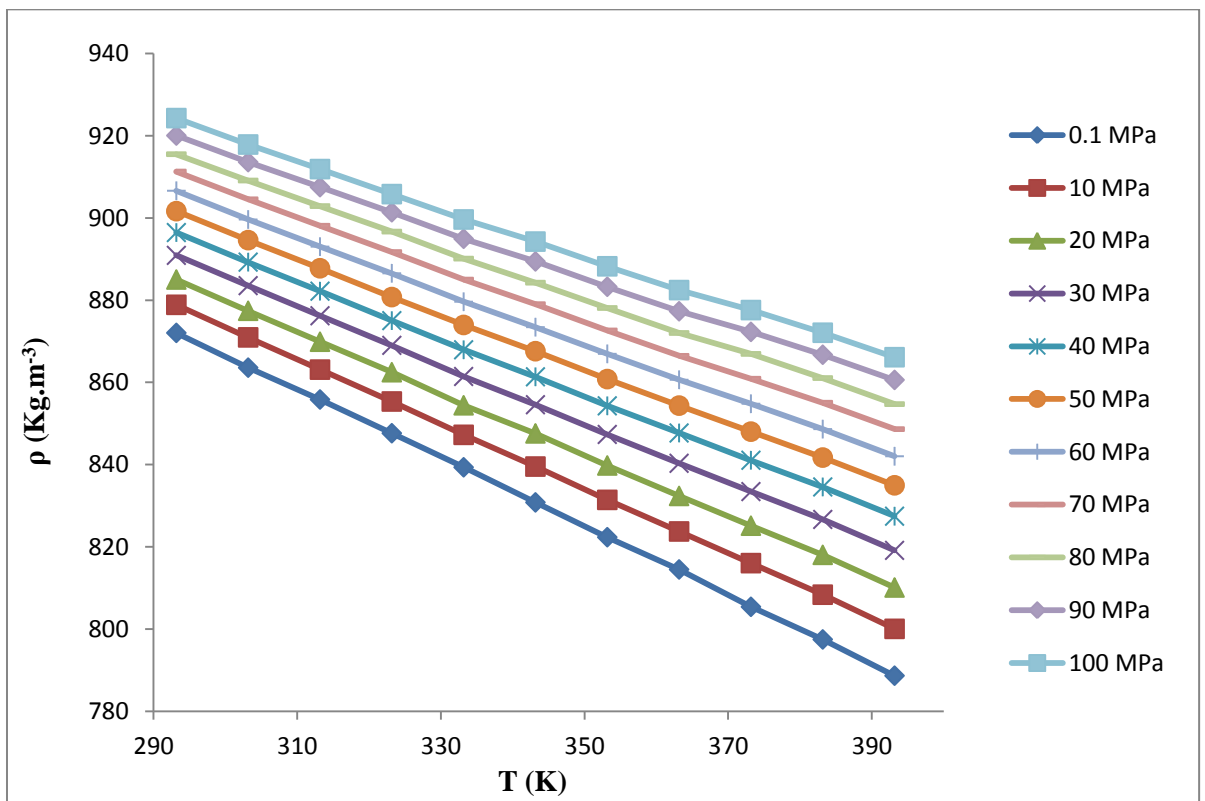
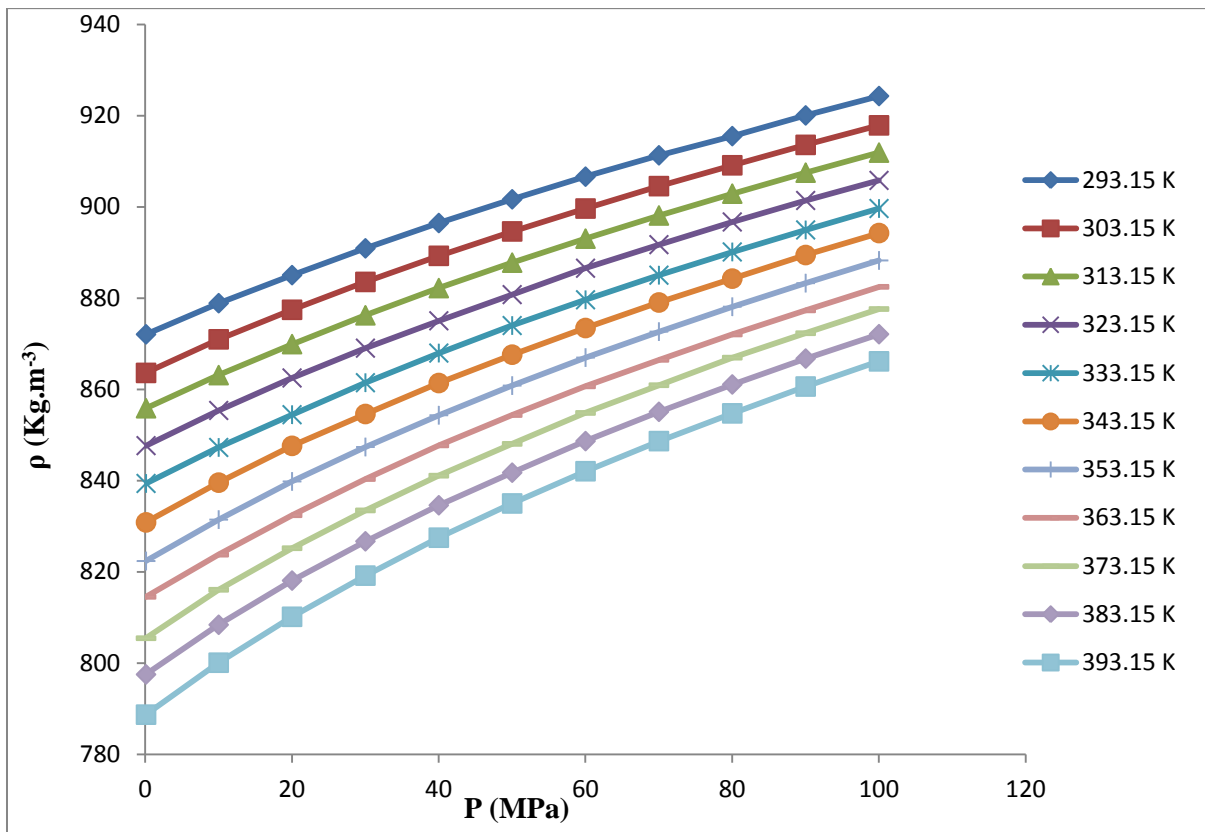


Figure III. 19: Variation de la densité en fonction des paramètres P - T pour le Decanoate de Méthyle

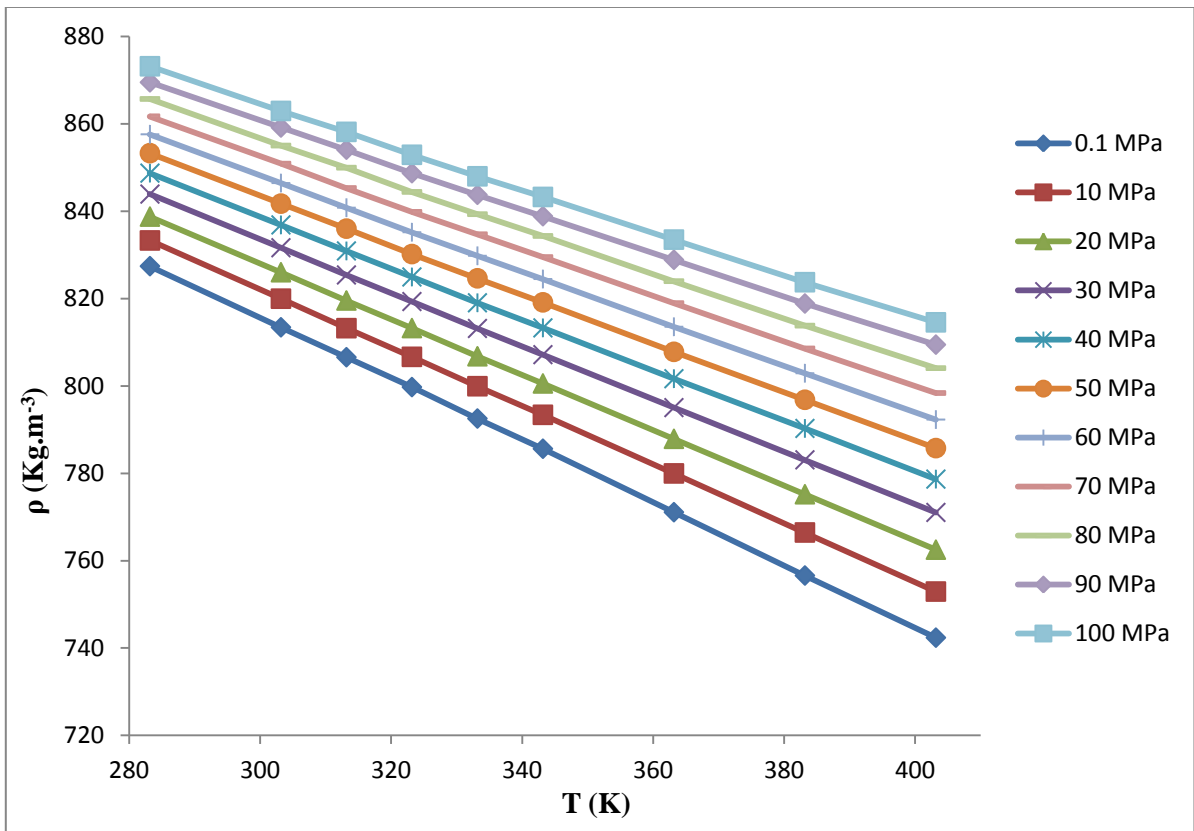
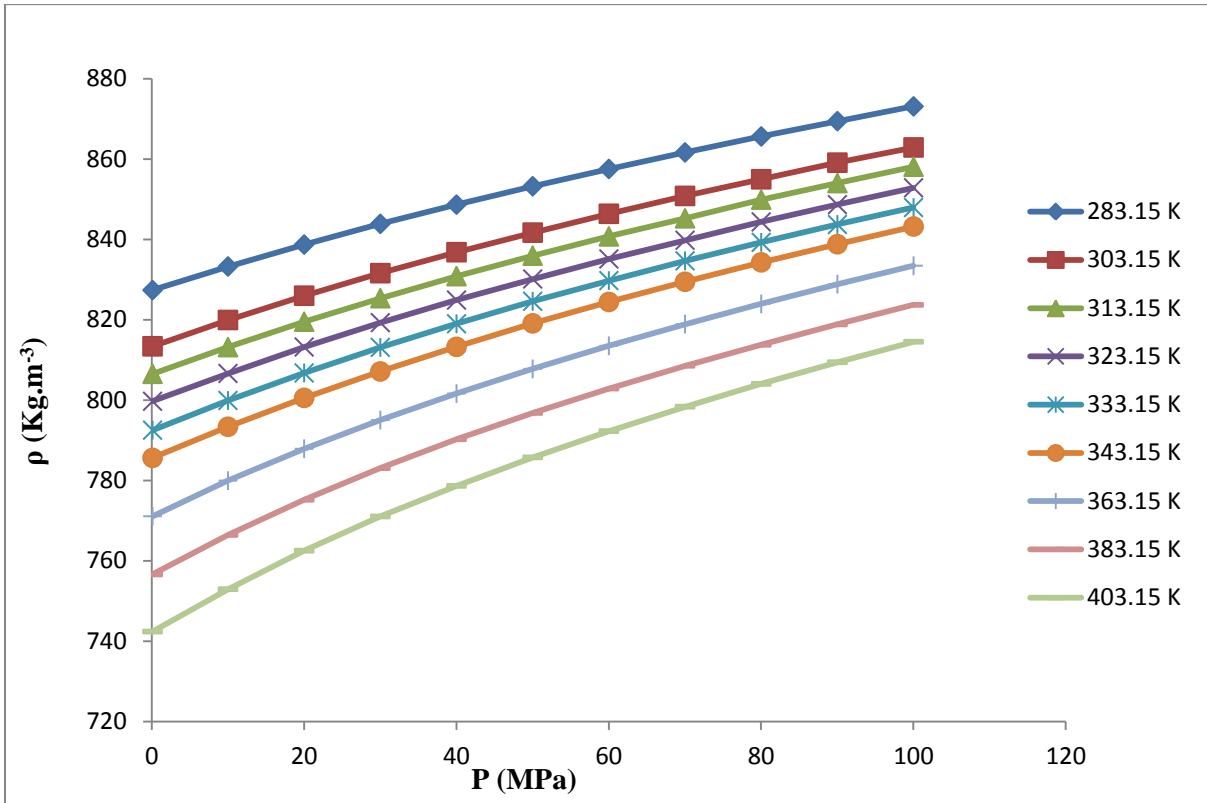


Figure III. 20 : Variation de la densité en fonction des paramètres P-T pour le Normafluid

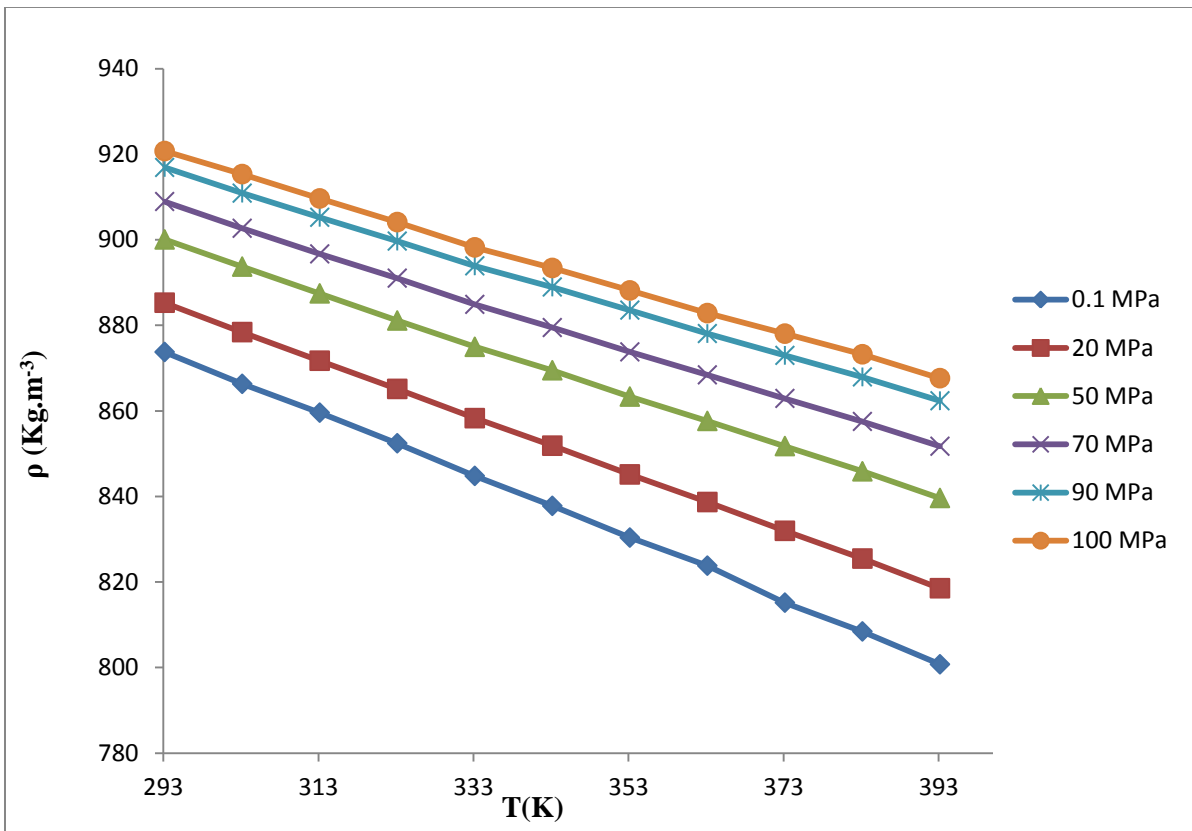
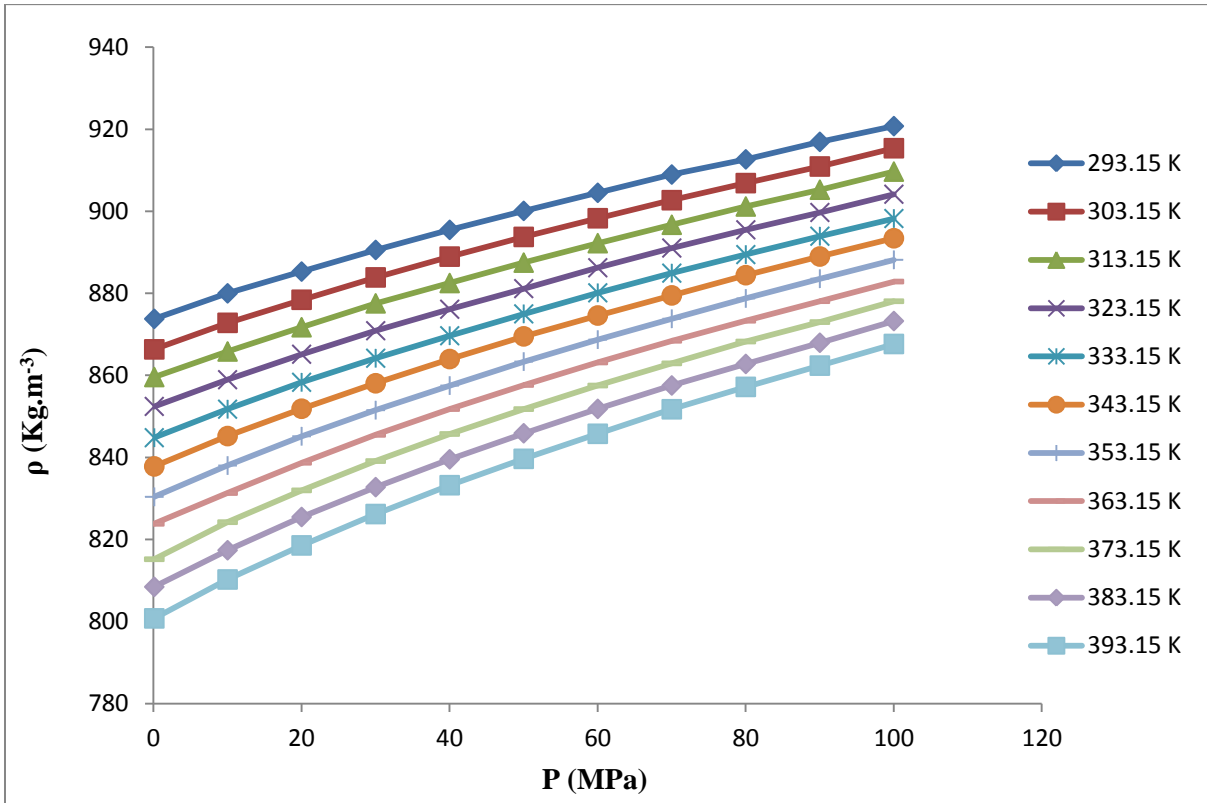


Figure III. 21 : Variation de la densité en fonction des paramètres P-T pour l'Oléate de Méthyle

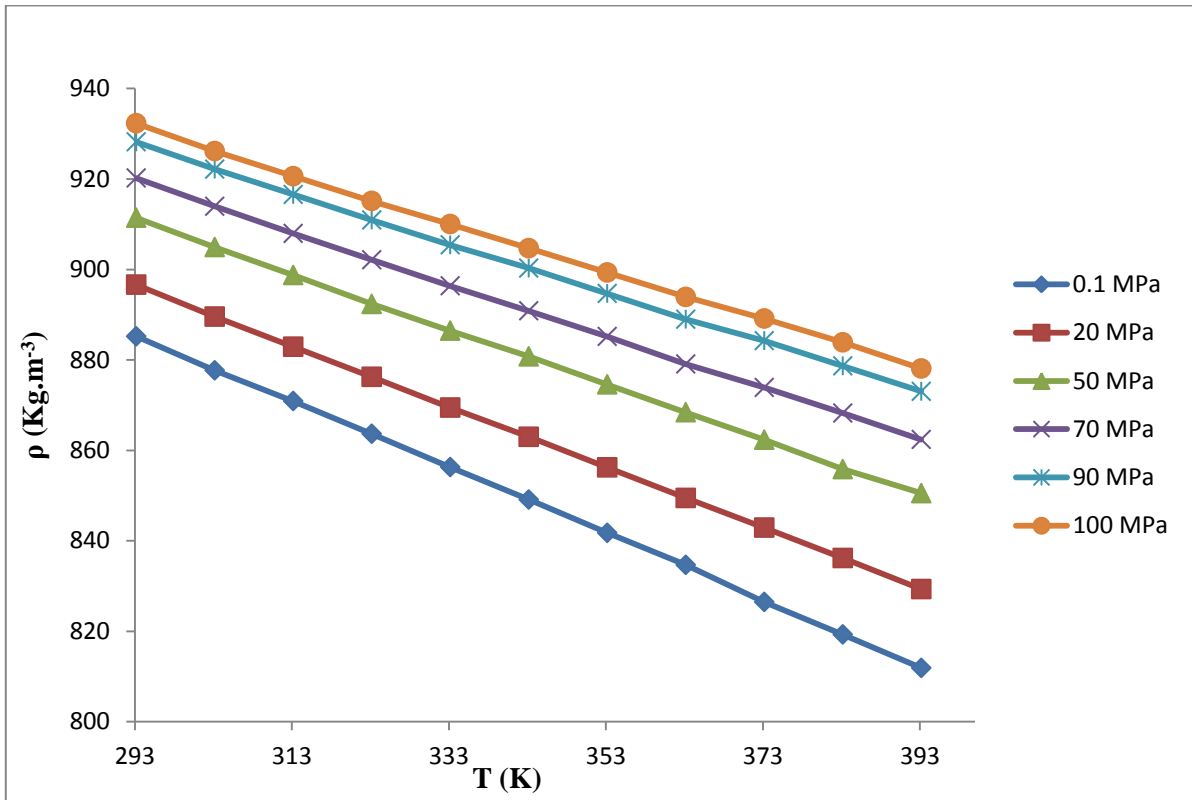
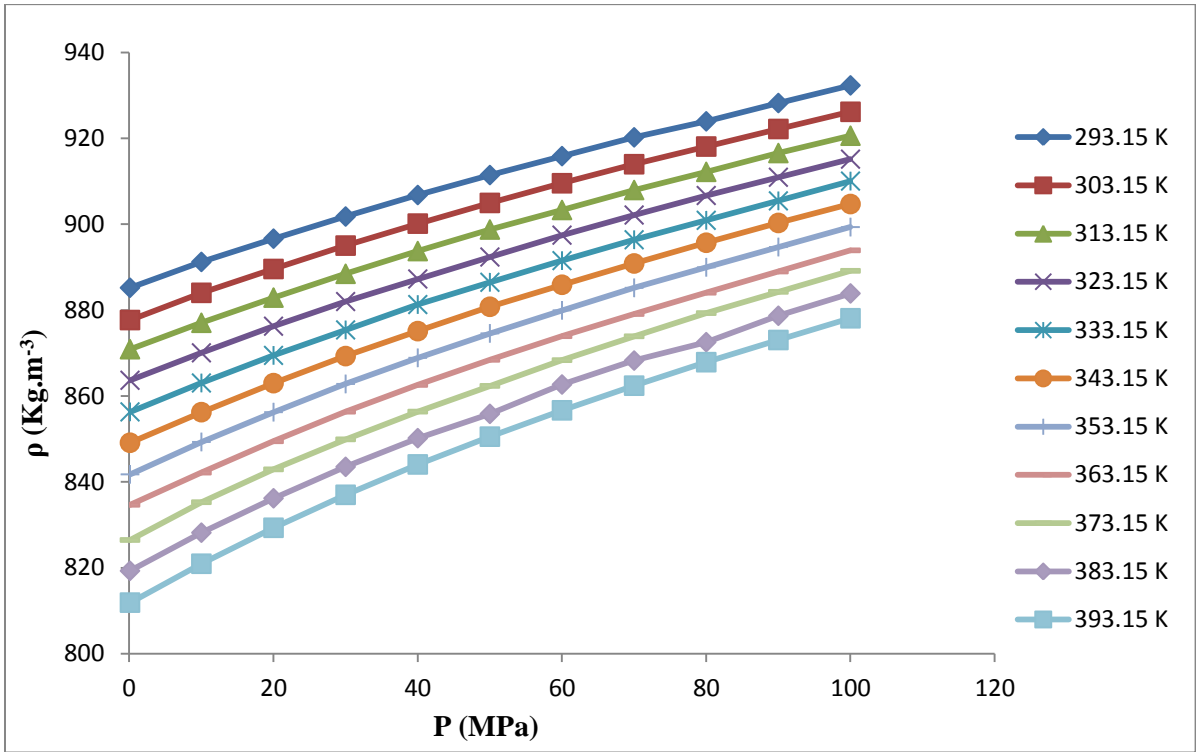


Figure III. 22 : Variation de la densité en fonction des paramètres P-T pour le Linoleate de Méthyle

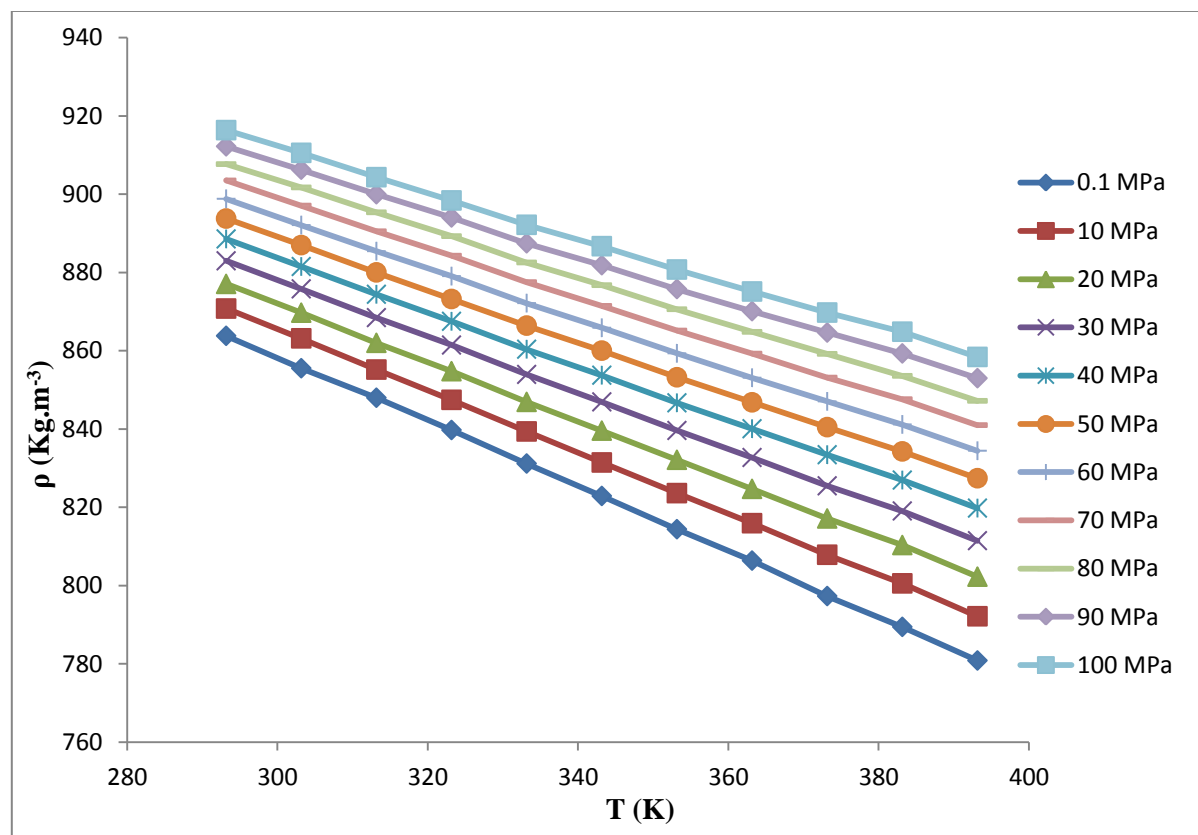
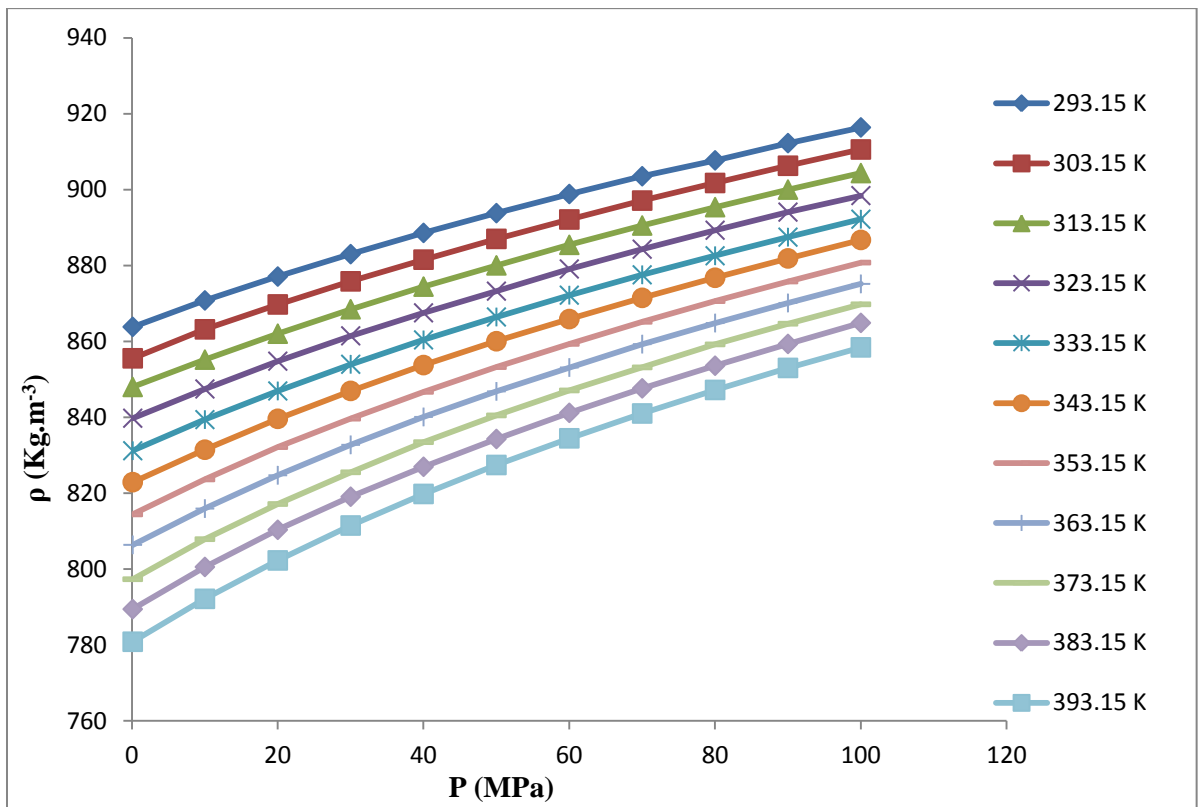


Figure III. 23 : Variation de la densité en fonction des paramètres P-T pour l'Ethyle Decanoate

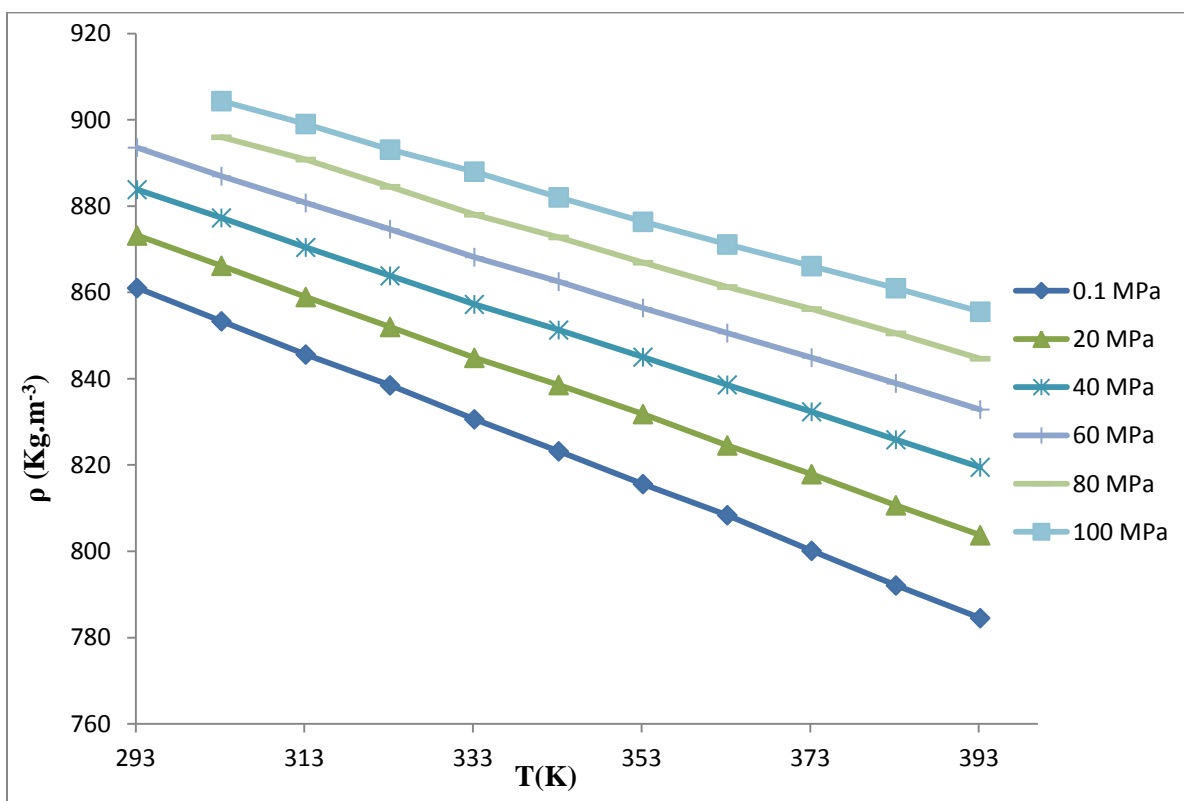
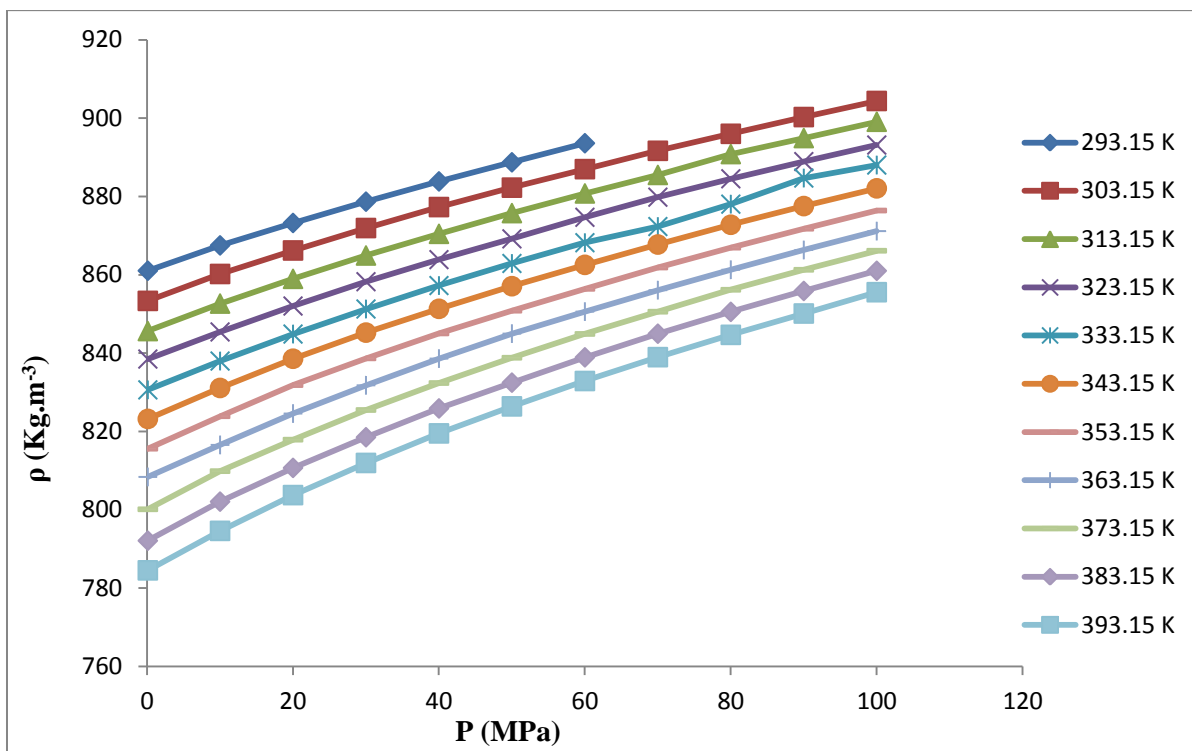


Figure III. 24: Variation de la densité en fonction des paramètres P-T pour l'Ethyle Myristate

Les graphes (figure III.25 à III.27) suivants représentent les variations des masses moléculaires pour une température choisie arbitrairement ($T=323,15$ K) et pour différentes

pressions. Nous tentons ici de voir l'évolution de la densité en fonction de la masse molaire pour chaque groupe considéré.

L'allure des courbes montre que la densité décroît avec le poids moléculaire des EMHV de même que pour les EEHV. Mais l'importance de la pente des courbes diminue au fur et à mesure que la masse molaire augmente. On constate par ailleurs que cette pente est moins importante dans le cas des EEHV comme illustrée dans la figure III.26. Toutefois, il faudrait d'avantage de points de comparaison pour voir d'une façon plus précise l'évolution de la densité en fonction de la masse molaire notamment pour les EEHV.

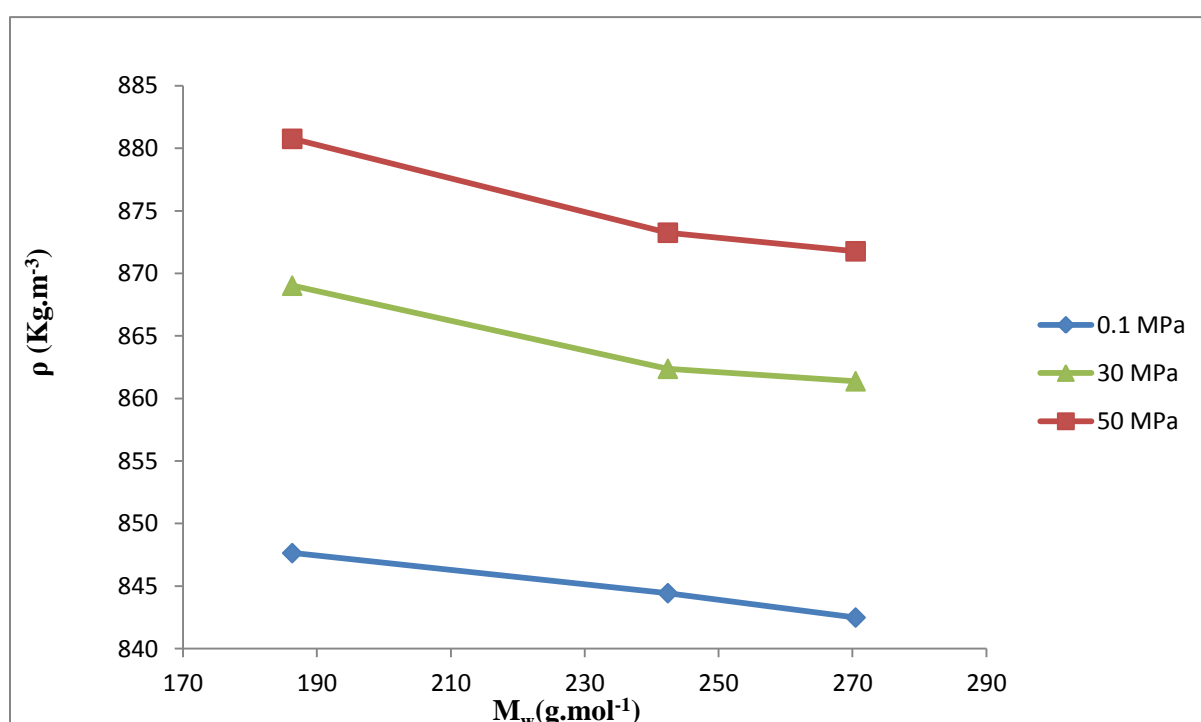


Figure III. 25 : Variation de la vitesse du son des Esters de Méthyles saturés en fonction de la masse molaire

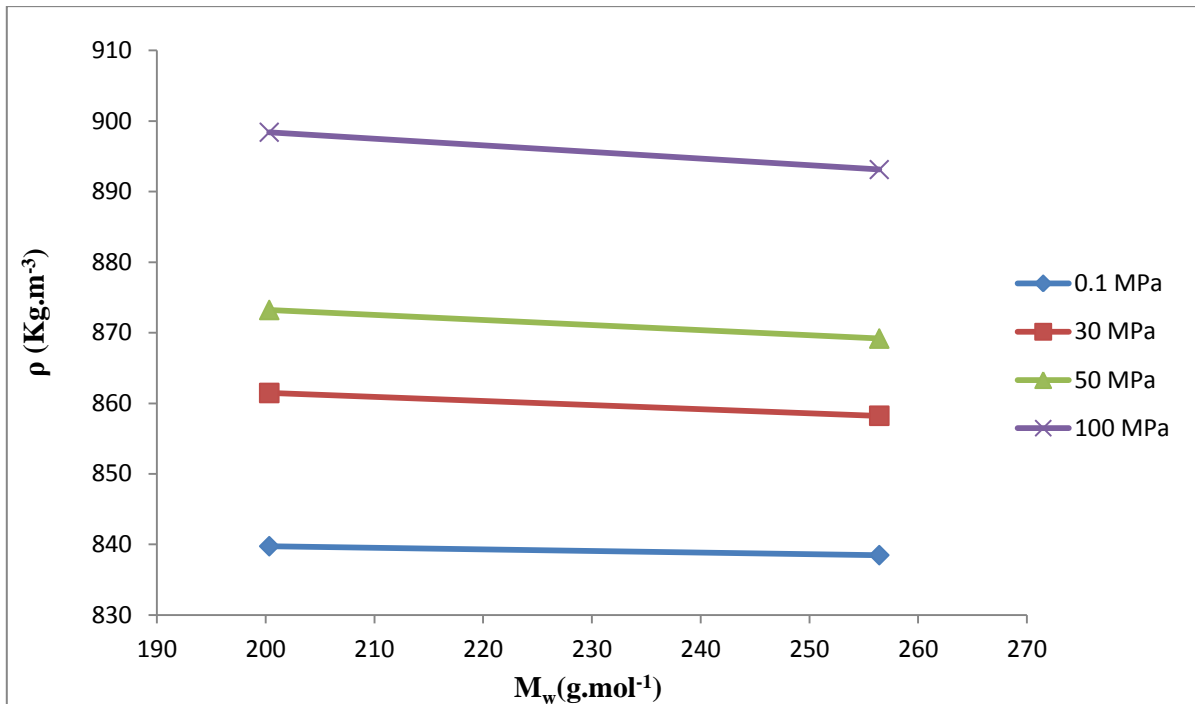


Figure III. 26 : Variation de la vitesse du son des Esters d'Ethyle en fonction de la masse molaire

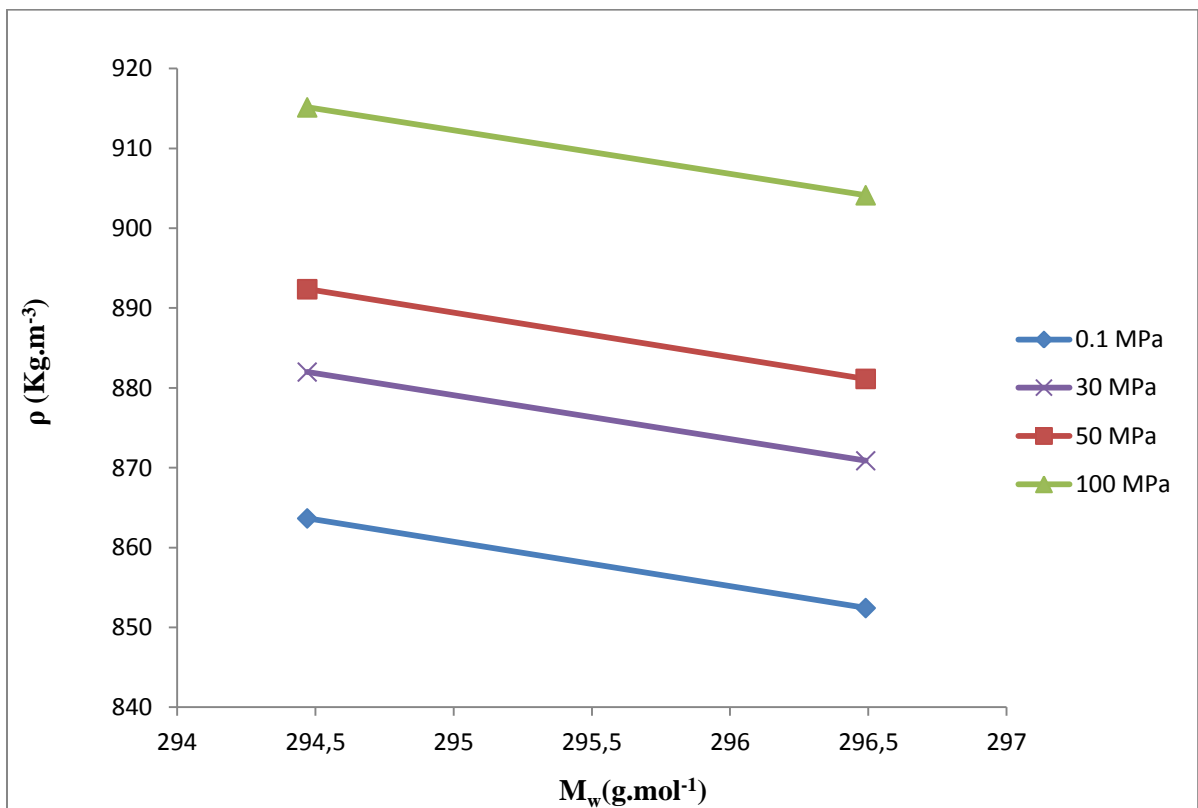


Figure III. 27 : Variation de la vitesse du son des Esters de Méthyles insaturés en fonction de la masse molaire

Le graphe suivant (figure III.28) permet de comparer les variations en fonction de la température de la masse volumique du Normafluid et des différents corps purs étudiés. On constate que les courbes relatives aux variations de la densité pour les alkyles esters sont au dessus de celle du Normafluid, mais ont des allures parallèles dans l'ensemble et sont dans les mêmes ordres de grandeur.

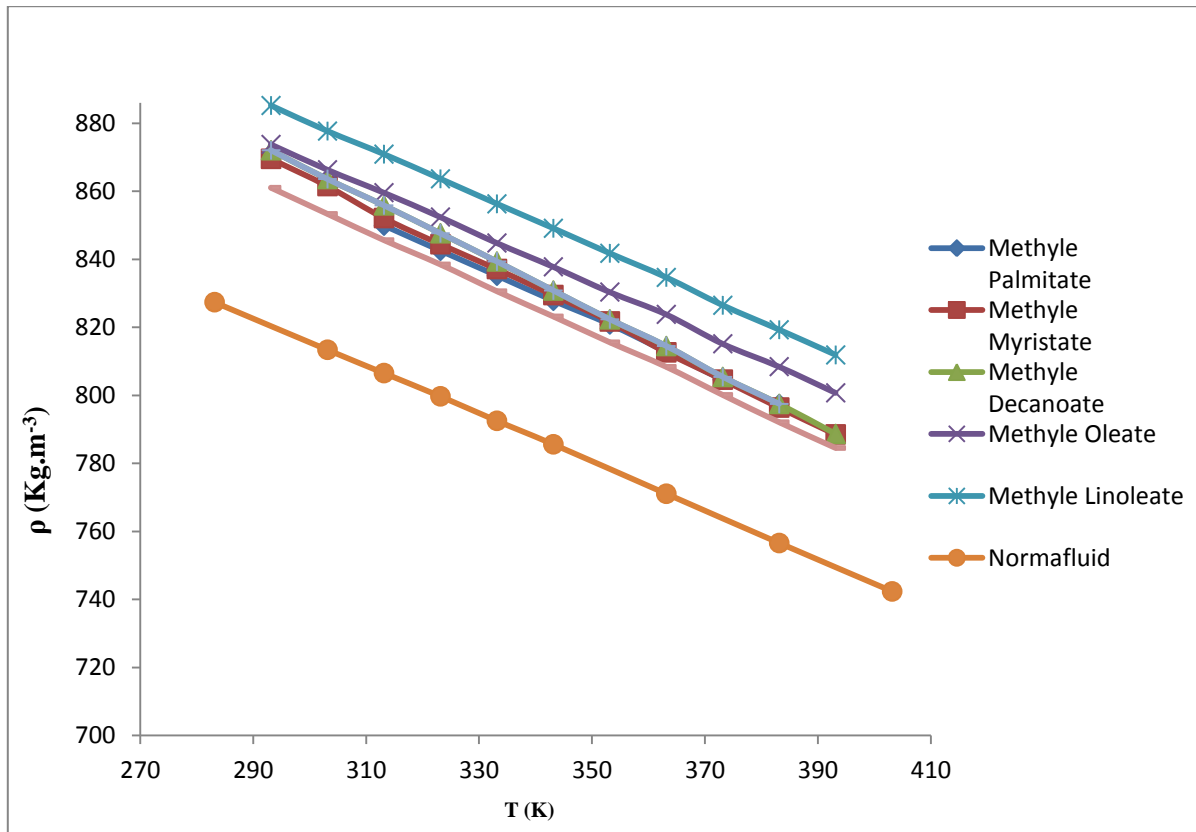


Figure III. 28: Comparaison des variations en fonction de la température du Normafluid et des Alkyles Esters

Chapitre IV : Calcul de Propriétés Dérivées

I. Définitions générales

1. Définition acoustique

La célérité du son, est une grandeur purement thermodynamique, qui représente par définition la limite aux fréquences nulles de la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans un milieu matériel donné. Dans le cas des fluides, on entend par propagation d'onde acoustique, la propagation d'un front de surpression P consécutive à une perturbation générée en un de ses points. Cette surpression, couramment appelée pression acoustique, correspond à la différence entre la pression locale instantanée et la pression hydrostatique ambiante en un point donné du milieu. Pour corréler la célérité du son aux propriétés thermo-élastiques du fluide, il faut traduire l'évolution spatio-temporelle de la pression acoustique.

Un corps dans un état d'équilibre thermodynamique déterminé, est sensible aux efforts extérieurs qui lui sont appliqués. En effet il se déforme en provoquant certaines variations des forces interatomiques assurant sa cohésion. Ces variations nommées contraintes internes s'opposent aux efforts appliqués. Si ces derniers ne sont pas trop intenses, on aboutit à un nouvel état d'équilibre et le corps revient à son état initial après leur suppression. Ces déformations réversibles sont dites élastiques. Les fluides n'opposent pas de résistance durable aux changements de forme mais seulement aux changements de volume à savoir les compressions ou dilatations qui sont toujours élastiques. La réponse d'un fluide au passage d'une onde acoustique de faible amplitude sera ainsi caractérisée par son coefficient de compressibilité κ défini par :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \quad \text{Eq. IV 1}$$

Les transformations dues à la propagation d'une vibration acoustique induisent des variations locales de température et de pression résultant des compressions et dilatations des éléments du fluide. Cependant, pour négliger les échanges de chaleur lors du passage de l'onde, on admet en général que ces perturbations se produisent de manière suffisamment rapide vis à vis des phénomènes de transferts thermiques. Le coefficient de compressibilité est donc relatif à une transformation adiabatique considérée réversible puisqu'elle est continue et de faible ampleur. Il est représentatif dans ces conditions d'un processus isentropique :

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad \text{Eq. IV 2}$$

La surpression dans le cadre de l'acoustique linéaire c'est à dire de la théorie infinitésimale qui n'envisage que des perturbations de faibles amplitudes, satisfait à la relation suivante :

$$p(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\kappa_s} \frac{\partial \xi(\mathbf{x}, t)}{\partial x} \quad \text{Eq. IV 3}$$

$\xi(\mathbf{x}, t)$ correspondant au déplacement local du fluide et $p(\mathbf{x}, t)$ à la surpression acoustique.

L'application de la loi fondamentale de la mécanique permet d'obtenir les équations de l'onde sonore qui, en représentation unidimensionnelle et dans le cadre strict de la théorie linéaire, s'expriment :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \rho \kappa_s \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad \text{Eq. IV 4}$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - \rho \kappa_s \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = 0 \quad \text{Eq. IV 5}$$

Ainsi, la vitesse du son U dans un fluide de masse volumique ρ et de coefficient de compressibilité isentropique κ_s s'exprime comme suit:

$$u = \frac{1}{\sqrt{\rho \kappa_s}} \quad \text{Eq. IV 6}$$

Cette expression montre que la vitesse du son est étroitement reliée aux propriétés isentropiques, elle constitue le point de départ de diverses relations thermodynamiques qui lient la vitesse du son à d'autres grandeurs thermophysiques comme la densité et la compressibilité.

2. Définitions thermodynamiques

Parmi les différentes possibilités de coupler la vitesse du son à d'autres propriétés en partant de la loi (IV-6), on peut distinguer une forme singulière mettant exclusivement en jeu la fonction énergie libre et ses dérivées partielles directes par rapport à ses variables logiques que sont le volume ainsi que la température. Cette forme est particulièrement bien adaptée au calcul par le biais d'équations d'état explicitée en termes d'énergie libre $A(\mathbf{V}, \mathbf{T})$. On peut ainsi relier la vitesse du son aux différents coefficients thermo-élastiques ou au facteur de compressibilité.

a. Energie libre

La donnée du potentiel thermodynamique $A(V, T)$ constitue une équation d'état complète permettant de remonter à toutes les propriétés thermodynamiques par dérivation et en particulier à la célérité du son. Il suffit pour cela d'écrire que la dérivée $(\partial P / \partial V)_S$ est proportionnelle à u^2 (éq. (IV-6)) puis d'exprimer cette dérivée en fonction de $(\partial P / \partial V)_T$:

$$u^2 = -\frac{V}{M^{1/2}} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S^{1/2} = -\frac{V}{M^{1/2}} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right]^{1/2} \quad \text{Eq. IV 7}$$

et enfin d'expliciter les dérivées partielles $(\partial P / \partial V)_T$, $(\partial P / \partial T)_V$ et $(\partial T / \partial V)_S$ en fonction de A.

Ceci peut être réalisé en se référant à la différentielle de l'énergie libre molaire A :

$$dA = -SdT - PdV \quad \text{Eq. IV 8}$$

dont on tire les deux égalités suivantes

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad \text{Eq. IV 9}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad \text{Eq. IV 10}$$

qui conduisent par dérivations successives à :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_T \quad \text{Eq. IV 11}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \right) \quad \text{Eq. IV 12}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = -\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \right) / \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V \quad \text{Eq. IV 13}$$

En remplaçant dans l'équation (IV.7) les dérivées ainsi exprimées, on obtient l'expression :

$$u = \frac{V}{M^{1/2}} \left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_T + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \right) / \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V \right]^{1/2} \quad \text{Eq. IV 14}$$

qui ne fait intervenir que les dérivées d'ordre 2 de l'énergie libre d'**Helmholtz**.

b. Coefficients thermoélastiques

C'est à partir de la formulation classique :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad \text{Eq. IV 15}$$

que l'on parvient à corréler les coefficients de compressibilité isentropique κ_s et isotherme κ_t . En effet, sachant que du fait de l'invariance de l'entropie $S(T,P)$ au cours d'un processus isentropique on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad \text{Eq. IV 16}$$

et que, en vertu de la relation de **Maxwell**, on a :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{Eq. IV 17}$$

on peut en déduire :

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right] \quad \text{Eq. IV 18}$$

A l'aide des définitions respectives des coefficients thermophysiques

$$\kappa_T = \frac{-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{V}, \text{ coefficient de compressibilité isotherme}$$

$$\alpha_P = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_P}{V}, \text{ coefficient de dilatation isobare}$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \text{ capacité calorifique à pression constante}$$

on obtient après substitution dans l'équation (IV.18), l'expression :

$$\kappa_S = \kappa_T - \frac{\alpha_P^2 VT}{C_P} \quad \text{Eq. IV 19}$$

qui conduit à la formulation suivante de la vitesse du son :

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\rho \sqrt{\kappa_T - \frac{\alpha_P^2 VT}{C_P}}} \quad \text{Eq. IV 20}$$

Cette relation présente l'avantage, contrairement à la formulation de départ, de ne faire intervenir que des termes accessibles numériquement lorsque l'on dispose d'une équation d'état pour représenter le comportement du fluide. De plus, elle met en évidence le couplage de la vitesse du son avec, d'une part, le volume V et ses dérivées premières par rapport aux variables température et pression et, d'autre part, avec les propriétés enthalpiques par l'intermédiaire de la capacité calorifique à pression constante C_P . De sorte que la vitesse du son renferme intrinsèquement des informations à la fois sur le comportement volumétrique du fluide mais aussi sur ses dérivées premières et secondes par rapport à la pression et à la température.

c. Facteur de compressibilité

Dans les expressions précédentes, la vitesse de propagation du son U a été raccordée tout d'abord au volume V et à ses dérivées à entropie constante puis transformée de façon à l'écrire en fonction de V et de ses dérivées ordinaires par rapport à P et T . Toutefois, les propriétés thermodynamiques des fluides sont souvent caractérisées par la donnée du facteur de compressibilité (qui représente l'écart par rapport au comportement hypothétique de gaz parfait) défini par

$$\mathbf{Z}(P, T) = \frac{PV}{RT} \quad \text{Eq. IV 21}$$

Dans ce cas il peut être avantageux, d'exprimer U en fonction de ce paramètre. Il suffit pour cela d'écrire les coefficients thermo-élastiques α_P et κ_t en fonction de Z :

$$\alpha_P = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P + \frac{1}{T} \quad \text{Eq. IV 22}$$

$$\kappa_t = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T + \frac{1}{P} \quad \text{Eq. IV 23}$$

et de les remplacer dans l'équation (IV.20). On aboutit à :

$$\frac{1}{u^2} = \frac{M}{ZRT} \left(1 - \frac{P}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T - \frac{RZ}{C_p} \left[1 + \frac{T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right]^2 \right) \quad \text{Eq. IV 24}$$

qui corrèle la vitesse à Z mais aussi à ses dérivées premières ainsi qu'à la capacité calorifique à pression constante.

II. Calcul des propriétés volumétriques dérivées

1. Présentation générale

Comme on vient de le rappeler, la mesure de la vitesse de propagation des ultrasons présente un intérêt d'un point de vue thermophysique uniquement si elle coïncide avec la célérité du son U dans la limite des basses fréquences. En effet, dans ce domaine, la vitesse du son constitue une grandeur purement thermodynamique liée à un processus adiabatique réversible. Les mesures de vitesses ultrasonores sous pression élevée permettent avec une excellente précision, d'estimer les propriétés volumétriques d'un liquide sous haute pression. Pour cela, on définit la vitesse du son par la relation suivante :

$$\frac{v^2}{u^2} = - \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T - \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \quad \text{Eq. IV 25}$$

Cette expression reliant la dérivée partielle $\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$ et la vitesse du son, permet d'exprimer, sous la forme différentielle, la variation de volume liée à une compression isotherme infinitésimale.

$$dv = \left[-\frac{v^2}{u^2} - \frac{Tv^2\alpha_p^2}{C_p} \right]_T \cdot dP \quad \text{Eq. IV 26}$$

Connaissant cette différentielle, on peut exprimer celle de la masse volumique :

$$d\rho = -\frac{dv}{v^2} = \left[\frac{1}{u^2} + \frac{T\alpha_p^2}{C_p} \right]_{T=cste} \cdot dP \quad \text{Eq. IV 27}$$

En effectuant l'intégration de cette expression par rapport à la pression le long d'une isotherme, on obtient la relation suivante qui corrèle explicitement la masse volumique :

$$\rho(P, T) = \rho(P_0, T) + \int_{P_0}^P u^{-2} \cdot dP + \int_{P_0}^P \frac{\alpha_P^2}{c_P} \cdot dP \quad \text{Eq. IV 28}$$

Avec : $P_0 = P_{atm}$ ou P_{sat} ou une pression quelconque de référence.

Suivant les cas, cette expression résulte de la sommation de trois termes. Le premier qui exprime la masse volumique à pression atmosphérique, représente la partie principale de la fonction $\rho(P, T)$. Les deux autres termes traduisent l'influence de la pression sur la masse volumique et ont des importances relatives. La première intégrale, rattachée à l'inverse du carré de la vitesse du son, peut être explicitée grâce aux différentes mesures de vitesse ultrasonores sous haute pression. La dernière intégrale représente la correction à apporter pour tenir compte du caractère non adiabatique de l'intégrale de ρ entre P_0 et P à $T = cste$. Nous allons détailler dans la suite la technique permettant d'évaluer cette dernière.

2. Procédure d'intégration de l'équation (IV. 28)

Dans l'expression reliant la masse volumique à la vitesse du son, le calcul de ρ passe par la détermination de trois termes distincts. Le premier représente la grandeur pour une pression de référence (qui est la pression atmosphérique dans notre cas), les deux autres sont des intégrales à déterminer :

$$I_1 = \int_P^{P_{ref}} u^{-2} \cdot dP \quad \text{Eq. IV 29}$$

$$I_2 = T \cdot \int_P^{P_{ref}} \frac{\alpha_P^2}{c_P} \cdot dP \quad \text{Eq. IV 30}$$

3. Détermination de la 1ere partie de l'équation (IV. 28)

Des mesures de masse volumiques ont été effectuées grâce à la technique illustrée précédemment.

Ces mesures de densité, notamment à pression atmosphérique, sont lissées en fonction de la température par un polynôme d'ordre 3.

$$\rho(P_0, T) = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 T^2 + \rho_3 T^3 \quad \text{Eq. IV 31}$$

Cette représentation induit dans l'ensemble une erreur de 0,005%. On peut donc admettre dans tout le domaine de l'interpolation l'incertitude sur ρ est inférieure à l'erreur expérimentale.

En outre cette interpolation polynomiale donne accès analytiquement à la dérivée $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{P_0}$ nécessaire à l'estimation du coefficient de dilatation isobare α_P présente dans la seconde intégrale I_2 .

La masse volumique à pression atmosphérique représente la partie essentielle de la valeur totale de $\rho(P, T)$ et même si sa contribution diminue en fonction de la pression, elle reste supérieure à 80% à 250 MPa.

4. Détermination de la 2nde partie de l'équation (IV. 28)

La première intégrale, qui est directement rattachée à l'inverse du carré de la vitesse du son, constitue la contribution prépondérante de la variation de masse volumique avec P (de l'ordre de 80%). Elle peut être estimée analytiquement après ajustement du terme $1/u^2$ par un polynôme de lissage sur la pression le long de l'isotherme considéré. Il convient toutefois, pour ne pas être limité par les pas de température expérimentaux mais aussi pour pouvoir évaluer les dérivées par rapport à T (sur ρ , α_p , et tout particulièrement κ_t), d'adopter en plus une représentation analytique corrélant les données de vitesse du son avec la variable de température. Pour satisfaire ces deux exigences, les données de vitesse du son doivent régresser sur une fonction bidimensionnelle dépendant des paramètres P et T. Des formes de type :

$$u = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m a_{ij} T^i P^j \quad \text{Eq. IV 32}$$

Dans lesquelles n et m, pouvant prendre des valeurs 3 ou 4, ont été fréquemment sollicité par **Wilson (1959)**, **Bobik(1978)**, **Takagi (1996)**. Ces corrélations sont effectivement précises et conduisent à des interpolations fiables des propriétés. Toutefois elles font intervenir 15 ou 20 paramètres ajustables selon qu'on prenne n ou m=3 ou 4. Elles conduisent en outre à des formes analytiques compliquées pour l'intégrale de $1/u^2$.

Pour simplifier l'intégrale, il est préférable de corréler directement le terme $1/u^2$ aux paramètres P-T. Si la dépendance de cette quantité en fonction de P à température fixée peut être reproduite à l'aide d'une forme polynomiale **Muringer et al. (1985)**, sa représentation par une forme polynomiale en fonction simultanée de P et T nécessite un nombre élevé de paramètres ajustables afin d'obtenir une précision acceptable. Ainsi l'utilisation d'une fonction de lissage de type fraction rationnelle dont le dénominateur est du premier degré en P et T et qui nécessite que 9 paramètres ajustables paraît satisfaisant :

$$\frac{1}{u^2} = \frac{A+BP+CP^2+DP^3}{E+FP} \quad \text{Eq. IV 33}$$

Avec : $A = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3$ et $E = 1 + E_1T$

La déviation absolue observée entre les prévisions de cette fonction de lissage et l'ensemble des données expérimentales pour chacun des produits étudiés, est de l'ordre de 0,02%. La comparaison des écarts moyens et écarts absolus moyens révèle en outre que la formulation adoptée n'induit pas d'erreurs systématiques sur la restitution de la vitesse du son. L'avantage de cette représentation tient à la forme analytique simple de l'intégrale de $1/u^2$ qui se représente ainsi :

$$\int u^{-2} dP = \left(\frac{B}{F} - \frac{CE}{F^2} + \frac{DE^2}{F^3} \right) P + \left(\frac{C}{F} - \frac{DE}{F^2} \right) \frac{P^2}{2} + \left(\frac{D}{F} \right) \frac{P^3}{3} + \left(\frac{A}{F} - \frac{BE}{F^2} + \frac{CE^2}{F^3} - \frac{DE^3}{F^4} \right) \ln(E + FP) \quad \text{Eq. IV 34}$$

Et qui constitue la part prépondérante de la variation de la masse volumique consécutive à un changement de pression.

5. Détermination du troisième terme de l'équation (IV. 4)

Le troisième terme n'intervient que pour quelques pourcent seulement dans le terme global. Il peut être intégré numériquement de façon itérative.

$$I_2 = T \cdot \int_P^{P_{ref}} \frac{\alpha_P^2}{C_P} \cdot dP \quad \text{Eq. IV 35}$$

I_2 doit être calculé à chaque itération connaissant $\alpha_P(P, T)$ et $C_P(T, P)$ à l'itération précédente. Pour estimer I_2 sur un petit incrément ΔP plusieurs hypothèses simplificatrices sont émises.

Tout d'abord, compte tenu des faibles effets de la pression sur les chaleurs massiques C_p des composés étudiés à l'état liquide dans cette gamme de pression et de température, celles-ci sont considérées invariante sur ΔP lors de l'intégration. L'estimation de I_2 ne requiert alors plus que le calcul de l'intégrale de α_P^2 :

$$I_2 = \frac{T}{C_P} \int_{P_i}^{P_i+\Delta P} \alpha_P^2 \cdot dP \quad \text{Eq. IV 36}$$

Pour évaluer cette dernière quantité, différentes voies ont été suivies correspondant à des niveaux de simplification différentes. Par exemple **Daniélou et al (1983)** ont supposé qu'en considérant un incrément suffisamment petit, il était possible de considérer que α_P est constant. Ce qui conduit à :

$$I_2 = \frac{\alpha_P^2 T}{c_P} \Delta P \quad \text{Eq. IV 37}$$

Davis et Gordon (1967) ont pour leur part, remplacé $\alpha_P(P, T)$ dans l'intégrale I_2 par un développement en pression limitée au premier ordre :

$$\alpha_P(P, T) = \alpha_P(P_i, T) + \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P} \right)_T (P - P_i) \quad \text{Eq. IV 38}$$

Conduisant à :

$$I_2 = I_2' + I_2'' + I_2''' \quad \text{Eq. IV 39}$$

Avec :

$$I_2' = \frac{T}{c_P} \left[\alpha_P(T, P_i) - P_i \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P} \right)_T \right]^2 \int_{P_i}^{P_i + \Delta P} P \cdot dP \quad \text{Eq. IV 40}$$

$$I_2'' = \frac{2T}{c_P} \left[\alpha_P(T, P_i) \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P} \right)_T - P_i \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P} \right)_T^2 \right] \int_{P_i}^{P_i + \Delta P} P \cdot dP \quad \text{Eq. IV 41}$$

$$I_2''' = \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P} \right)_T^2 \int_{P_i}^{P_i + \Delta P} P \cdot dP \quad \text{Eq. IV 42}$$

Dans ce cas le calcul de I_2 requiert l'estimation de la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P} \right)_T$ à P_i . Pour cette dernière

Davis et Gordon (1967) ont eu recours à une relation thermodynamique supplémentaire :

$$\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \kappa_t}{\partial T} \right)_P \quad \text{Eq. IV 43}$$

Qui traduit l'égalité des dérivées secondes croisées en termes de coefficients thermo-élastiques. Cette relation permet d'éviter une dérivation par rapport à P (qui exigerait une connaissance au préalable de α_P en pression) et fait appel uniquement au coefficient κ_t en fonction de T à la pression P_i . Les valeurs correspondantes de κ_t s'obtiennent facilement par le biais de relation (IV.19) qui relie κ_t et κ_s , c'est dire à $1/u^2$.

Toutefois cette dernière relation induit implicitement le calcul numérique d'une dérivée seconde qui peut engendrer une légère oscillation sur le comportement de la masse volumique en fonction de la température à la pression maximale d'étude.

Ainsi, pour générer l'effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique α_p une approche « **Predictor – Corrector** » a été privilégiée. Il s'agit d'une approche itérative qui consiste dans un premier temps (phase Predictor) à estimer la variation de la masse volumique dans un petit incrément ΔP en considérant comme **Daniélou et al (1983)** la quantité $\frac{\alpha_p^2 T}{C_p}$ constante.

$$\rho(P_i + \Delta P, T) - \rho(P_i, T) = \int_{P_i}^{P_i + \Delta P} \alpha_p^{-2} \cdot dP + \frac{\alpha_p^2 T}{C_p} \Delta P \quad \text{Eq. IV 44}$$

De cette relation, on peut déduire par dérivation α_p en $P_i + \Delta P$. Ensuite les valeurs obtenues pour $\rho(T)$ et $\alpha_p(T)$ à la pression $P_i + \Delta P$ sont corrigées en recalculant la valeur de ρ en $P_i + \Delta P$ (phase Corrector) à l'aide de l'équation (IV. 36) dans laquelle le comportement en pression du coefficient α_p est interpolé linéairement sur l'intervalle ΔP à partir des valeurs connues en P_i et des valeurs estimées en $P_i + \Delta P$.

$$\alpha_p(P, T) = \alpha_p(P_i, T) + \frac{\alpha_p(P_i + \Delta P, T) - \alpha_p(P_i, T)}{\Delta P} (P - P_i) \quad \text{Eq. IV 45}$$

Ce qui signifie que le troisième terme de l'équation (IV. 28) est explicité comme dans la procédure de **Davis et Gordon (1967)** dans laquelle la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial P}\right)_T$ est toutefois remplacée par le quotient de l'accroissement de α_p prédit par l'étape predictor sur l'accroissement de la pression.

Le processus correctif est répété jusqu'à ce que les valeurs de ρ , calculées en $P_i + \Delta P$, restent invariantes. Généralement 5 itérations de type Corrector sont nécessaires. Une fois cet objectif atteint, on détermine à son tour, la valeur de C_p à $P_i + \Delta P$ à partir de l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -\frac{T}{\rho} \left\{ \alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_P \right\} \quad \text{Eq. IV 46}$$

Qui donne par intégration et en admettant une très faible variation de ρ entre P_i et P_{i+1} :

$$C_p(P_i + \Delta P) = C_p(P_i) - \frac{T}{\rho} \int_{P_i}^{P_i + \Delta P} \alpha_p^2 \cdot dP - \frac{T}{\rho} \int_{P_i}^{P_i + \Delta P} \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_P \cdot dP \quad \text{Eq. IV 47}$$

Pour effectuer ces calculs, les capacités calorifiques doivent être initialisées. Les mesures de C_p effectuées à pression atmosphériques ont été lissées sous forme d'un polynôme du second ordre :

$$C_p(T) = C_{p0} + C_{p1}T + C_{p2} \quad \text{Eq. IV 48}$$

Cependant grâce aux mesures de ρ et de C_p à la seule pression atmosphérique, suivent le domaine de température investigué, on peut déterminer les propriétés volumétriques jusqu'à 250 MPa par l'intermédiaire de mesures ultrasonores. Toutefois la méthode d'estimation « **Predictor - Corrector** » étant basée sur une procédure faisant intervenir des dérivées numériques en T, il est nécessaire de bien choisir le maillage en T.P au préalable.

6. Détermination de la compressibilité κ_s et κ_t

Grâce aux calculs effectués plus haut, on peut directement déduire la compressibilité adiabatique dans le domaine P.T établi connaissant ρ et u .

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad \text{Eq. IV 49}$$

Son incertitude relative correspond ainsi, à la somme de l'erreur sur ρ et du double commise sur u , de sorte que la précision des valeurs de κ_s est supérieure à 0,3%.

La procédure numérique basée sur l'équation (IV. 50) qui exprime en fait le lien entre le coefficient de compressibilité thermique et isentropique :

$$\kappa_t = \kappa_s + \frac{T\alpha_p^2}{\rho C_p} \quad \text{Eq. IV 50}$$

Il est ainsi possible d'extraire à chaque étape du processus itératif le coefficient κ_t jusqu'à la pression maximale d'étude.

La figure suivante représente l'organigramme de la procédure « **Predictor - Corrector** » ainsi illustrée.

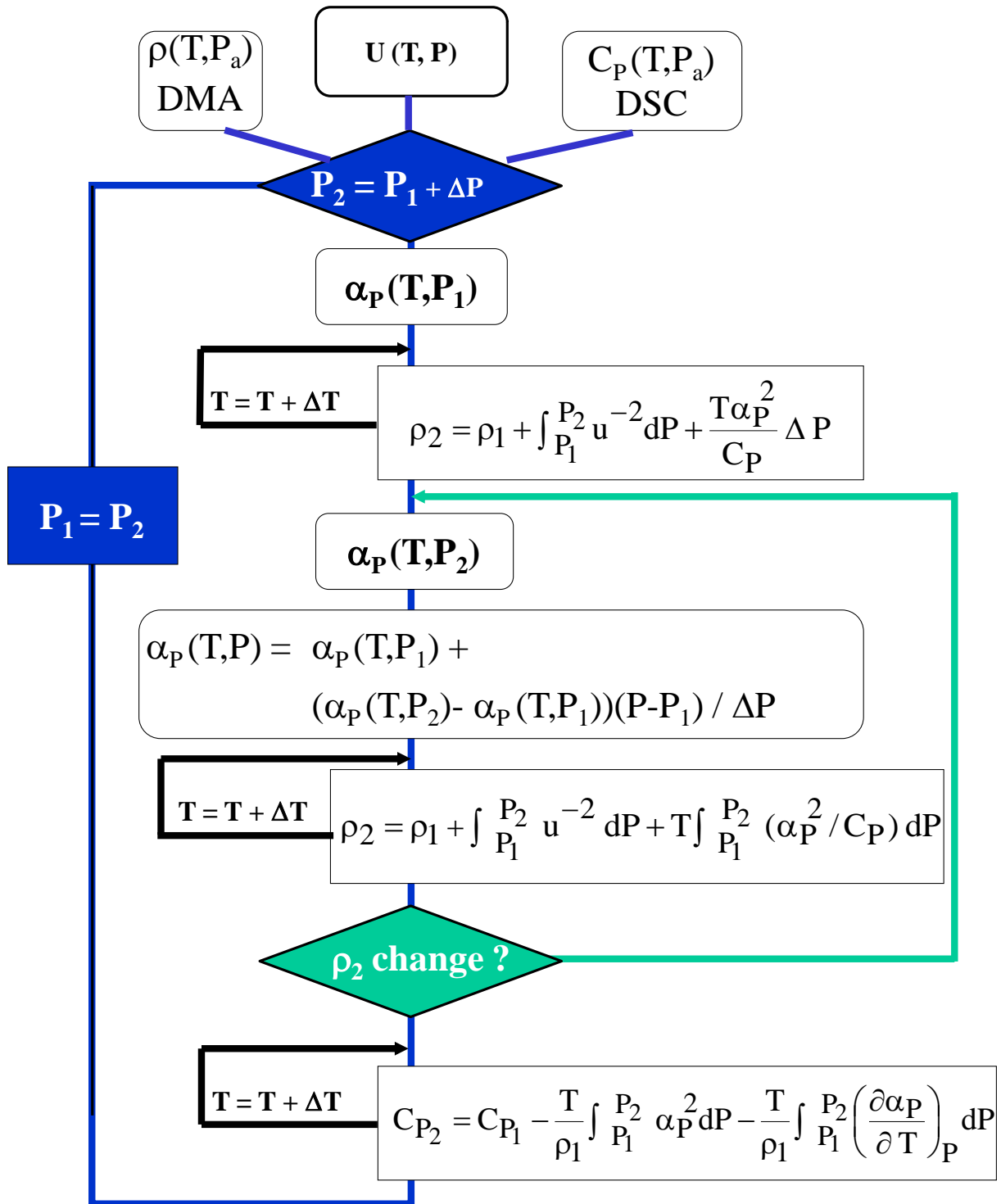


Figure IV. 1: Procédure numérique

III. Résultats et discussions

Des mesures de vitesse du son ont été effectuées sur les différents produits explicités dans le chapitre précédent. Dans le cas du Normafluid par exemple, elles ont été faites dans la gamme de température allant de 283,15 K à 423,15 K avec des pas de 20 K. Et dans une plage de

pression comprise entre la pression atmosphérique et une pression maximale de 250 MPa avec des pas de 10 MPa jusqu'à 40 MPa et 20 MPa au-delà.

Ces données de vitesse du son combinées avec nos mesures à pression atmosphérique de la masse volumique et des données de capacité calorifique^(*) obtenues dans la littérature, ont permis selon la procédure que l'on vient de décrire, de calculer les coefficients de compressibilité κ_s et κ_t de même que ρ dans toute la gamme d'investigation pour chaque produit étudié. Les Tableaux IV. 1 et IV. 2 suivants présentent, pour chaque produit cité, les paramètres de l'équation IV.33. Alors que les tableaux IV. 3 et IV. 4, quant à elles, présentent respectivement les paramètres des équations I.31 et I.48.

1. Paramètre des équations IV. 33, IV. 31 et IV. 48

Tableau IV. 1: Paramètres ajustés de la fonction $1/u^2$

Paramètres	MeC10:0		EeC10:0		MeC14:0	EeC14:0
	0.1 – 100 MPa	100 -210 MPa	0.1 – 100 MPa	100 -210 MPa	0.1 – 100 MPa	0.1 – 100 MPa
A ₀	3,425E-07	3,876E-07	1,217E-07	-4,641E-07	4,591E-07	-6,601E-08
A ₁	-1,776E-09	-2,112E-09	1,012E-10	5,113E-09	-2,769E-09	1,739E-09
A ₂	7,878E-12	9,200E-12	2,751E-12	-1,036E-11	1,051E-11	-2,138E-12
A ₃	-8,383E-15	-9,409E-15	-3,702E-15	9,780E-15	-9,646E-15	9,494E-16
B	1,669E-09	1,591E-09	1,822E-09	2,694E-09	3,014E-09	1,585E-09
C	-5,817E-12	-3,030E-12	-6,177E-12	-4,503E-12	-1,645E-11	-4,839E-12
D	1,583E-14	3,589E-15	1,462E-14	3,655E-15	6,438E-14	9,223E-15
E ₁	-1,690E-03	-1,587E-03	-1,680E-03	-1,416E-03	-1,428E-03	-1,619E-03
F	6,865E-03	7,806E-03	7,212E-03	1,190E-02	9,415E-03	6,856E-03
Déviations						
AD%	1,5 E-03	2,5 E-04	1,6 E-03	8,40E-04	2,04E-04	1,83E-04
AAD%	3,9 E-02	5,3 E-02	4,20E-02	4,7 E-02	4,64E-02	4,82E-02
MD%	1,7 E-01	1,9 E-01	1,5 E-01	1,4 E-01	3,05E-01	3,52E-01

1

¹ (*) Van Bommel et al. 2004

Tableau IV. 2: Paramètres ajustés de la fonction $1/u^2$

Paramètres	MeC16:0	MeC18:1		MeC18:2		NormaFluid
	0.1 – 100 MPa	0.1 – 100 MPa	110 -200 MPa	0.1 – 100 MPa	110 -200 MPa	0.1 – 200 MPa
A ₀	-9,440E-08	1,382E-07	-2,150E-08	-1,112E-06	-3,496E-07	4,53E-07
A ₁	1,926E-09	5,759E-11	1,899E-09	1,160E-08	5,122E-09	-2,75E-09
A ₂	-2,744E-12	2,243E-12	-4,254E-12	-3,320E-11	-1,461E-11	1,06E-11
A ₃	1,279E-16	-2,444E-15	3,307E-15	3,304E-14	1,355E-14	-1,08E-14
B	4,327E-10	1,740E-09	1,013E-10	1,137E-09	-6,360E-10	1,51E-09
C	3,142E-12	-5,871E-12	2,096E-13	-3,103E-12	2,038E-12	-4,04E-12
D	-5,208E-14	1,383E-14	-1,161E-16	6,151E-15	-2,456E-15	6,42E-15
E ₁	-1,845E-03	-1,481E-03	-1,666E-03	-1,574E-03	-1,721E-03	-1,64E-03
F	4,109E-03	7,261E-03	3,137E-03	5,874E-03	1,047E-03	7,14E-03
Déviations						
AD%	5,71E-04	2,20E-04	1,45E-04	1,31E-03	4,79E-04	-1,17E-03
AAD%	7,64E-02	5,88E-02	4,71E-02	4,80E-02	8,23E-02	3,20E-01
MD%	4,22E-01	2,67E-01	2,40E-01	4,21E-01	2,79E-01	5,40E-02

Tableau IV. 3 : Paramètres ajustés du polynôme de lissage de la densité

Paramètres	MeC10:0	MeC14:0	MeC16:0	MeC18:1	MeC18:2	EeC14:0	EeC10:0	Normafluid
A ₀	1,051E+03	1,401E+03	3,238E+03	1,106E+03	1,081E+03	1,246E+03	8,884E+02	9,629E+02
A ₁	-3,411E-01	-3,457E+00	-1,938E+01	-9,689E-01	-6,540E-01	-2,260E+00	1,022E+00	-1,861E-01
A ₂	-1,198E-03	7,873E-03	5,363E-02	9,431E-04	3,680E-05	4,605E-03	-5,177E-03	-1,360E-03
A ₃	9,312E-07	-7,750E-06	-5,134E-05	-1,147E-06	-2,927E-07	-4,686E-06	4,785E-06	1,152E-06
Déviations								
AD%	-1,4E-02	-3,3E-02	-2,9E-02	-2,4E-02	-1,6E-02	-2,7E-02	-1,7E-02	-2,0E-02
AAD [%]	2,2E-02	5,4E-02	6,0E-02	2,8E-02	1,7E-02	1,8E-02	2,1E-02	1,0E-02
MD [%]	4,1E-02	8,5E-02	1,4E-01	8,3E-02	4,8E-02	4,7E-02	4,0E-02	3,9E-02

Tableau IV. 4 : Paramètres ajustés du polynôme de lissage de la capacité calorifique

Paramètres	MeC10:0	MeC14:0	MeC16:0	MeC18:1	MeC18:2	EeC14:0	EeC10:0	Normafluid
C _{p0}	2,026E+03	1,857E+03	2,412E+03	8,228E+01	3,264E+03	1,599E+03	1,541E+03	1,095E+03
C _{p1}	-2,433E+00	-7,837E-01	-4,061E+00	8,925E+00	-9,879E+00	3,028E-01	4,280E-01	1,799E+00
C _{p2}	7,981E-03	4,862E-03	9,957E-03	-8,390E-03	1,906E-02	4,392E-03	3,838E-03	3,813E-03

Ces paramètres ont permis d'obtenir, grâce à la procédure **predictor-corrector**, les résultats suivants présentés dans les tableaux IV. 5 à IV. 12.

2. Résultats relatifs aux calculs de coefficients de compressibilité

a. Résultats relatifs au Normafluid

Tableau IV. 5: Coefficients de compressibilité thermique et isentropique du Normafluid déterminés à partir de mesures de la vitesse du son

P/MPa	$\kappa_t / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$						
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15
0,1	0,7423	0,8399	0,9532	1,0840	1,2346	1,4081	1,6087
10	0,6840	0,7638	0,8558	0,9612	1,0788	1,2104	1,3589
20	0,6348	0,7024	0,7794	0,8663	0,9618	1,0659	1,1806
30	0,5936	0,6519	0,7176	0,7910	0,8708	0,9560	1,0480
40	0,5584	0,6094	0,6665	0,7295	0,7977	0,8691	0,9451
60	0,5010	0,5414	0,5860	0,6345	0,6867	0,7397	0,7949
80	0,4557	0,4888	0,5250	0,5638	0,6058	0,6472	0,6897
100	0,4188	0,4466	0,4767	0,5087	0,5435	0,5772	0,6112
120	0,3880	0,4117	0,4373	0,4643	0,4939	0,5220	0,5501
140	0,3618	0,3824	0,4045	0,4277	0,4532	0,4772	0,5010
160	0,3392	0,3573	0,3766	0,3968	0,4193	0,4401	0,4606
180	0,3196	0,3357	0,3528	0,3706	0,3905	0,4089	0,4268
200	0,3025	0,3169	0,3322	0,3481	0,3659	0,3822	0,3981

P/MPa	$\kappa_s / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$						
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15
0,1	0,6209	0,7039	0,8022	0,9178	1,0532	1,2117	1,3975
10	0,5732	0,6430	0,7243	0,8181	0,9256	1,0479	1,1868
20	0,5338	0,5936	0,6625	0,7407	0,8288	0,9270	1,0358
30	0,5007	0,5529	0,6123	0,6790	0,7531	0,8344	0,9228
40	0,4724	0,5185	0,5706	0,6285	0,6921	0,7610	0,8347
60	0,4260	0,4632	0,5046	0,5500	0,5989	0,6510	0,7055
80	0,3892	0,4201	0,4542	0,4912	0,5306	0,5719	0,6144
100	0,3589	0,3853	0,4141	0,4450	0,4777	0,5116	0,5461
120	0,3335	0,3563	0,3812	0,4076	0,4354	0,4639	0,4927
140	0,3118	0,3318	0,3536	0,3766	0,4006	0,4251	0,4496
160	0,2930	0,3108	0,3301	0,3504	0,3714	0,3928	0,4141
180	0,2766	0,2927	0,3099	0,3280	0,3467	0,3656	0,3843
200	0,2623	0,2768	0,2924	0,3087	0,3255	0,3424	0,359

b. Résultats relatifs aux Alkyles Esters

Tableau IV. 6: Coefficients de compressibilité thermique et isentropique du Decanoate de Méthyle déterminés à partir de mesures de la vitesse du son

P/MPa	$\kappa_t / \text{GPa}^{-1} \text{ à } T / \text{K}$				
	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15
0,1013	0,855	0,976	1,116		
10	0,781	0,880	0,993	1,120	1,264
20	0,720	0,804	0,897	1,000	1,114
30	0,670	0,741	0,820	0,905	0,998
40	0,627	0,689	0,757	0,829	0,907
50	0,590	0,645	0,704	0,767	0,833
60	0,557	0,606	0,658	0,714	0,772
70	0,529	0,573	0,619	0,668	0,719
80	0,503	0,543	0,585	0,629	0,675
90	0,481	0,517	0,555	0,595	0,636
100	0,461	0,494	0,529	0,565	0,602
120	0,424	0,453	0,483	0,513	0,544
140	0,394	0,419	0,445	0,471	0,498
150	0,381	0,404	0,428	0,453	0,478
190	0,336	0,355	0,374	0,393	0,413
210	0,318	0,335	0,352	0,369	0,387

P/MPa	$\kappa_s / \text{GPa}^{-1} \text{ à } T / \text{K}$				
	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15
0,1013	0,698	0,799	0,922		
10	0,640	0,726	0,824	0,937	1,066
20	0,593	0,666	0,748	0,840	0,943
30	0,554	0,617	0,687	0,764	0,849
40	0,520	0,576	0,637	0,702	0,774
50	0,491	0,540	0,594	0,651	0,713
60	0,466	0,510	0,557	0,608	0,661
70	0,443	0,483	0,525	0,571	0,618
80	0,422	0,459	0,497	0,539	0,581
90	0,404	0,438	0,473	0,511	0,548
100	0,387	0,419	0,451	0,486	0,520
120	0,359	0,385	0,413	0,443	0,471
140	0,334	0,358	0,382	0,408	0,433
150	0,324	0,346	0,368	0,393	0,415
190	0,287	0,306	0,324	0,343	0,361
210	0,273	0,289	0,305	0,323	0,339

Tableau IV. 7: Coefficients de compressibilité thermique et isentropique du Myristate de Méthyle déterminés à partir de mesures de la vitesse du son

P/MPa	$\kappa_s / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$						
	293,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	393,15
0,1	0,6083	0,6486	0,7387	0,8432	0,9639	1,1034	1,1813
10	0,5684	0,6022	0,6770	0,7621	0,8588	0,9683	1,0284
20	0,5334	0,5623	0,6257	0,6971	0,7770	0,8662	0,9146
30	0,5025	0,5276	0,5825	0,6436	0,7114	0,7861	0,8263
40	0,4750	0,4972	0,5454	0,5987	0,6572	0,7212	0,7553
50	0,4505	0,4703	0,5132	0,5602	0,6115	0,6672	0,6968
60	0,4286	0,4465	0,4850	0,5270	0,5725	0,6218	0,6478
70	0,4091	0,4254	0,4603	0,4981	0,5390	0,5830	0,6062
80	0,3919	0,4068	0,4386	0,4731	0,5101	0,5498	0,5706

P/MPa	$\kappa_t / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$						
	293,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	393,15
0,1	0,7620	0,8032	0,8998	1,0178	1,1617	1,3373	1,4395
10	0,6975	0,7380	0,8264	0,9258	1,0374	1,1628	1,2313
20	0,6517	0,6861	0,7607	0,8433	0,9348	1,0361	1,0909
30	0,6118	0,6417	0,7058	0,7760	0,8530	0,9373	0,9824
40	0,5768	0,6030	0,6589	0,7198	0,7858	0,8574	0,8955
50	0,5457	0,5690	0,6185	0,6719	0,7294	0,7914	0,8241
60	0,5182	0,5391	0,5833	0,6308	0,6815	0,7358	0,7644
70	0,4937	0,5127	0,5526	0,5951	0,6404	0,6885	0,7137
80	0,4721	0,4894	0,5256	0,5641	0,6048	0,6480	0,6705

Tableau IV. 8: Coefficients de compressibilité thermique et isentropique du Palmitate de Méthyle déterminés à partir de mesures de la vitesse du son

P/MPa	$\kappa_s / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$						
	303,15	323,15	333,15	353,15	363,15	383,15	393,15
0,1	0,6346	0,7218	0,7685	0,8709	0,9282	1,0603	1,1385
10	0,5873	0,6621	0,7014	0,7861	0,8325	0,9371	0,9974
20	0,5478	0,6129	0,6467	0,7181	0,7565	0,8416	0,8897
30	0,5143	0,5716	0,6010	0,6622	0,6947	0,7655	0,8049
40	0,4848	0,5358	0,5616	0,6149	0,6428	0,7027	0,7357
50	0,4580	0,5038	0,5267	0,5735	0,5977	0,6491	0,6770
60	0,4331	0,4743	0,4948	0,5361	0,5573	0,6019	0,6258
70	0,4091	0,4464	0,4648	0,5015	0,5201	0,5590	0,5797
80	0,3856	0,4194	0,4359	0,4686	0,4851	0,5191	0,5370

P/MPa	$\kappa_t / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$						
	303,15	323,15	333,15	353,15	363,15	383,15	393,15
0,1	0,8717	0,8860	0,9152	1,0176	1,0943	1,3236	1,4950
10	0,7747	0,8548	0,8954	0,9803	1,0261	1,1297	1,1899
20	0,7216	0,7901	0,8241	0,8940	0,9311	1,0133	1,0603
30	0,6764	0,7359	0,7650	0,8238	0,8544	0,9214	0,9591
40	0,6370	0,6893	0,7145	0,7647	0,7906	0,8462	0,8771
50	0,6016	0,6481	0,6702	0,7136	0,7357	0,7826	0,8084
60	0,5691	0,6107	0,6303	0,6682	0,6872	0,7271	0,7490
70	0,5384	0,5759	0,5933	0,6266	0,6431	0,6775	0,6961
80	0,5089	0,5429	0,5584	0,5878	0,6022	0,6319	0,6479

Tableau IV. 9: Coefficients de compressibilité thermique et isentropique de l'Oléate de Méthyle déterminés à partir de mesures de la vitesse du son

P/MPa	$\kappa_s / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$						
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	393,15
0,1	0,5448	0,6145	0,6936	0,7837	0,8868	1,0054	1,0715
10	0,5106	0,5705	0,6376	0,7129	0,7976	0,8933	0,9457
20	0,4811	0,5334	0,5913	0,6556	0,7269	0,8063	0,8494
30	0,4556	0,5018	0,5526	0,6084	0,6697	0,7371	0,7733
40	0,4330	0,4743	0,5194	0,5685	0,6221	0,6804	0,7115
50	0,4129	0,4502	0,4906	0,5344	0,5817	0,6329	0,6600
60	0,3947	0,4287	0,4652	0,5046	0,5469	0,5924	0,6163
70	0,3783	0,4094	0,4427	0,4784	0,5166	0,5573	0,5787
80	0,3634	0,3920	0,4226	0,4552	0,4898	0,5267	0,5460
90	0,3498	0,3762	0,4044	0,4344	0,4661	0,4997	0,5171
100	0,3373	0,3619	0,3880	0,4156	0,4449	0,4756	0,4916
120	0,3144	0,3366	0,3595	0,3834	0,4084	0,4350	0,4490
140	0,2952	0,3151	0,3354	0,3564	0,3783	0,4013	0,4134
160	0,2786	0,2966	0,3148	0,3334	0,3527	0,3729	0,3834
180	0,2641	0,2804	0,2969	0,3136	0,3308	0,3487	0,3580
200	0,2513	0,2662	0,2812	0,2964	0,3118	0,3278	0,3361

P/MPa	$\kappa_t / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$						
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	393,15
0,1	0,6528	0,7320	0,8226	0,9266	1,0466	1,1857	1,2638
10	0,6071	0,6762	0,7535	0,8402	0,9377	1,0476	1,1079
20	0,5700	0,6298	0,6960	0,7694	0,8509	0,9415	0,9907
30	0,5380	0,5905	0,6481	0,7114	0,7809	0,8574	0,8985
40	0,5098	0,5564	0,6073	0,6626	0,7229	0,7887	0,8238
50	0,4848	0,5266	0,5719	0,6209	0,6740	0,7313	0,7617
60	0,4624	0,5002	0,5410	0,5848	0,6319	0,6826	0,7093
70	0,4422	0,4766	0,5136	0,5531	0,5954	0,6406	0,6643
80	0,4239	0,4554	0,4891	0,5250	0,5633	0,6039	0,6252
90	0,4072	0,4362	0,4672	0,5000	0,5348	0,5717	0,5909
100	0,3919	0,4188	0,4474	0,4776	0,5094	0,5431	0,5605
120	0,3678	0,3917	0,4164	0,4420	0,4689	0,4975	0,5124
140	0,3444	0,3656	0,3873	0,4097	0,4329	0,4574	0,4702
160	0,3242	0,3432	0,3624	0,3822	0,4026	0,4238	0,4349
180	0,3065	0,3236	0,3409	0,3585	0,3766	0,3953	0,4050
200	0,2909	0,3065	0,3222	0,3380	0,3541	0,3708	0,3793

Tableau IV. 10: Coefficients de compressibilité thermique et isentropique du Linoleate de Méthyle déterminés à partir de mesures de la vitesse du son

P/MPa	$\kappa_s / \text{GPa}^{-1}\text{T/K}$							
	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15	413,15
0,1	0,5305	0,6003	0,6747	0,7583	0,8576	0,9815	1,1424	1,2418
10	0,4972	0,5579	0,6217	0,6922	0,7748	0,8761	1,0054	1,0842
20	0,4684	0,5219	0,5774	0,6380	0,7080	0,7929	0,8998	0,9643
30	0,4434	0,4911	0,5400	0,5929	0,6534	0,7260	0,8164	0,8706
40	0,4214	0,4643	0,5079	0,5546	0,6076	0,6707	0,7487	0,7951
50	0,4019	0,4408	0,4800	0,5217	0,5687	0,6243	0,6925	0,7328
60	0,3843	0,4198	0,4554	0,4930	0,5350	0,5845	0,6450	0,6805
70	0,3684	0,4011	0,4335	0,4676	0,5056	0,5501	0,6042	0,6359
80	0,3540	0,3841	0,4139	0,4451	0,4797	0,5200	0,5687	0,5972
90	0,3408	0,3687	0,3963	0,4249	0,4566	0,4933	0,5376	0,5635
100	0,3287	0,3547	0,3802	0,4067	0,4358	0,4696	0,5101	0,5337
110	0,3187	0,3428	0,3666	0,3911	0,4178	0,4487	0,4863	0,5086
120	0,3079	0,3309	0,3533	0,3763	0,4013	0,4300	0,4650	0,4857
130	0,2980	0,3198	0,3411	0,3627	0,3861	0,4129	0,4454	0,4647
140	0,2887	0,3096	0,3297	0,3501	0,3720	0,3971	0,4275	0,4455
150	0,2801	0,3000	0,3192	0,3384	0,3591	0,3826	0,4111	0,4279
160	0,2722	0,2912	0,3094	0,3276	0,3471	0,3692	0,3959	0,4117
170	0,2647	0,2830	0,3003	0,3176	0,3360	0,3568	0,3819	0,3967
180	0,2578	0,2753	0,2919	0,3083	0,3256	0,3453	0,3689	0,3829
190	0,2513	0,2681	0,2839	0,2996	0,3160	0,3345	0,3569	0,3701
200	0,2452	0,2614	0,2765	0,2914	0,3070	0,3246	0,3457	0,3582
210	0,2395	0,2551	0,2696	0,2838	0,2986	0,3152	0,3352	0,3470
220	0,2341	0,2491	0,2630	0,2766	0,2907	0,3065	0,3254	0,3367
230	0,2290	0,2435	0,2568	0,2698	0,2832	0,2982	0,3162	0,3269
240	0,2241	0,2381	0,2510	0,2634	0,2762	0,2905	0,3076	0,3177
250	0,2195	0,2330	0,2454	0,2572	0,2695	0,2831	0,2994	0,3090

$\kappa_t / \text{GPa}^{-1}\text{T/K}$

P/MPa	283,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15	413,15
0,1	0,6294	0,7128	0,8015	0,9001	1,0153	1,1558	1,3341	1,4427
10	0,5878	0,6599	0,7351	0,8173	0,9115	1,0244	1,1652	1,2497
20	0,5524	0,6152	0,6798	0,7495	0,8283	0,9217	1,0366	1,1049
30	0,5216	0,5770	0,6334	0,6935	0,7607	0,8395	0,9356	0,9923
40	0,4946	0,5440	0,5938	0,6462	0,7044	0,7721	0,8540	0,9020
50	0,4707	0,5151	0,5594	0,6057	0,6568	0,7157	0,7866	0,8280
60	0,4492	0,4895	0,5293	0,5706	0,6158	0,6678	0,7299	0,7660
70	0,4299	0,4666	0,5026	0,5398	0,5802	0,6264	0,6814	0,7133
80	0,4123	0,4460	0,4788	0,5124	0,5488	0,5903	0,6394	0,6679
90	0,3963	0,4273	0,4574	0,4880	0,5210	0,5585	0,6028	0,6283
100	0,3817	0,4104	0,4380	0,4661	0,4962	0,5302	0,5704	0,5935
110	0,3728	0,4005	0,4273	0,4544	0,4832	0,5155	0,5539	0,5763
120	0,3598	0,3859	0,4111	0,4363	0,4630	0,4929	0,5283	0,5490
130	0,3477	0,3724	0,3961	0,4197	0,4445	0,4722	0,5049	0,5241
140	0,3365	0,3599	0,3823	0,4044	0,4275	0,4532	0,4836	0,5014
150	0,3261	0,3484	0,3694	0,3902	0,4118	0,4358	0,4640	0,4806
160	0,3164	0,3376	0,3576	0,3771	0,3973	0,4197	0,4461	0,4615
170	0,3073	0,3276	0,3465	0,3650	0,3839	0,4049	0,4296	0,4440
180	0,2989	0,3183	0,3363	0,3537	0,3715	0,3912	0,4143	0,4278
190	0,2910	0,3095	0,3267	0,3431	0,3600	0,3785	0,4002	0,4129
200	0,2836	0,3013	0,3177	0,3333	0,3492	0,3666	0,3871	0,3990
210	0,2766	0,2937	0,3093	0,3241	0,3392	0,3556	0,3749	0,3861
220	0,2700	0,2864	0,3013	0,3155	0,3297	0,3453	0,3635	0,3741
230	0,2637	0,2795	0,2938	0,3073	0,3209	0,3356	0,3528	0,3629
240	0,2578	0,2730	0,2868	0,2996	0,3125	0,3264	0,3428	0,3523
250	0,2522	0,2669	0,2800	0,2923	0,3045	0,3178	0,3333	0,3424

Tableau IV. 11: Coefficients de compressibilité thermique et isentropique de l'Ethyle Decanoate déterminés à partir de mesures de la vitesse du son

P/MPa	$\kappa_T / \text{GPa}^{-1} \text{ à } T / \text{K}$				
	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15
0,1013	0,8704	1,0027	1,1509	1,3171	1,5048
10	0,7919	0,9011	1,0204	1,1502	1,2913
20	0,7280	0,8204	0,9195	1,0248	1,1360
30	0,6751	0,7549	0,8393	0,9273	1,0182
40	0,6303	0,7004	0,7736	0,8489	0,9252
50	0,5918	0,6541	0,7186	0,7842	0,8497
60	0,5582	0,6142	0,6717	0,7297	0,7869
70	0,5286	0,5794	0,6312	0,6830	0,7337
80	0,5022	0,5486	0,5958	0,6426	0,6880
90	0,4786	0,5213	0,5645	0,6072	0,6483
100	0,4568	0,4969	0,5367	0,5759	0,6142
110	0,4370	0,4744	0,5113	0,5475	0,5828
120	0,4191	0,4541	0,4885	0,5222	0,5548
130	0,4028	0,4357	0,4680	0,4994	0,5298
140	0,3879	0,4189	0,4493	0,4788	0,5072
150	0,3742	0,4034	0,4322	0,4600	0,4867
170	0,3497	0,3760	0,4019	0,4269	0,4507
190	0,3284	0,3523	0,3758	0,3985	0,4200
210	0,3096	0,3316	0,3531	0,3738	0,3934

P/MPa	$\kappa_s / \text{GPa}^{-1} \text{ à } T / \text{K}$				
	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15
0,1013	0,7190	0,8227	0,9462	1,0915	1,2635
10	0,6592	0,7453	0,8453	0,9597	1,0887
20	0,6098	0,6823	0,7659	0,8584	0,9615
30	0,5688	0,6314	0,7016	0,7795	0,8646
40	0,5334	0,5888	0,6494	0,7158	0,7873
50	0,5024	0,5527	0,6055	0,6629	0,7243
60	0,4754	0,5205	0,5682	0,6186	0,6724
70	0,4523	0,4926	0,5354	0,5809	0,6284
80	0,4314	0,4679	0,5067	0,5478	0,5907
90	0,4126	0,4459	0,4811	0,5185	0,5573
100	0,3956	0,4264	0,4584	0,4928	0,5279
110	0,3800	0,4090	0,4381	0,4693	0,5022
120	0,3659	0,3922	0,4194	0,4488	0,4787
130	0,3528	0,3772	0,4025	0,4300	0,4577
140	0,3410	0,3636	0,3872	0,4127	0,4387
150	0,3298	0,3512	0,3733	0,3969	0,4215
170	0,3102	0,3289	0,3486	0,3699	0,3918
190	0,2927	0,3093	0,3276	0,3467	0,3652
210	0,2774	0,2917	0,3092	0,3264	0,3438

Tableau IV. 12: Coefficients de compressibilité thermique et isentropique de l'Ethyle Myristate déterminés à partir de mesures de la vitesse du son

P/MPa	$\kappa_s / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$							
	293,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15	423,15
0,1	0,6277	0,6699	0,7622	0,8671	0,9879	1,1290	1,2969	1,5006
10	0,5815	0,6174	0,6947	0,7808	0,8778	0,9885	1,1165	1,2667
20	0,5429	0,5738	0,6399	0,7123	0,7926	0,8825	0,9842	1,1007
30	0,5101	0,5372	0,5946	0,6568	0,7249	0,7999	0,8834	0,9773
40	0,4818	0,5059	0,5564	0,6107	0,6694	0,7333	0,8035	0,8814
50	0,4569	0,4785	0,5236	0,5715	0,6229	0,6783	0,7385	0,8045
60	0,4349	0,4544	0,4949	0,5377	0,5832	0,6319	0,6844	0,7413
70	0,4151	0,4329	0,4696	0,5082	0,5489	0,5922	0,6384	0,6882
80	0,3972	0,4135	0,4471	0,4821	0,5188	0,5576	0,5988	0,6429
90	0,3810	0,3960	0,4268	0,4588	0,4922	0,5273	0,5644	0,6037
100	0,3662	0,3801	0,4085	0,4379	0,4685	0,5004	0,5340	0,5695
110	0,3526	0,3655	0,3919	0,4191	0,4472	0,4764	0,5070	0,5393

P/MPa	$\kappa_t / \text{GPa}^{-1} \text{ à T/K}$							
	293,15	303,15	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15	423,15
0,1	0,7588	0,8043	0,9059	1,0248	1,1657	1,3350	1,5416	1,7983
10	0,6907	0,7331	0,8241	0,9249	1,0378	1,1658	1,3128	1,4842
20	0,6422	0,6785	0,7557	0,8399	0,9327	1,0359	1,1522	1,2846
30	0,6011	0,6328	0,6995	0,7714	0,8495	0,9353	1,0303	1,1367
40	0,5657	0,5937	0,6522	0,7146	0,7818	0,8546	0,9342	1,0222
50	0,5347	0,5597	0,6117	0,6667	0,7252	0,7881	0,8562	0,9306
60	0,5074	0,5299	0,5765	0,6255	0,6772	0,7323	0,7915	0,8555
70	0,4829	0,5034	0,5456	0,5896	0,6358	0,6847	0,7367	0,7926
80	0,4609	0,4797	0,5181	0,5580	0,5996	0,6434	0,6897	0,7391
90	0,4410	0,4583	0,4935	0,5299	0,5677	0,6072	0,6488	0,6929
100	0,4229	0,4388	0,4713	0,5047	0,5393	0,5752	0,6129	0,6526
110	0,4063	0,4211	0,4512	0,4821	0,5138	0,5467	0,5811	0,6171

3. Variation des coefficients de compressibilité en fonction des différents paramètres

Les figures qui suivent présentent les variations de κ_s et de κ_t respectivement en fonction de la température (figure IV. 2 à IV. 3) et de la pression (figure IV. 4 à figure IV. 11).

Dans un premier temps nous avons choisi de présenter les résultats relatifs au Decanoate de Méthyle en fonction de la température de l'ensemble des isobares et dans un second temps, nous présenterons une série de courbes relatives aux différents produits étudiés. Cependant,

cette dernière série de courbes relatives à la variation des coefficients de compressibilité en fonction de la pression représente deux isothermes arbitrairement choisis à 303,15 K et 383,15 K aussi bien pour la compressibilité thermique que pour la compressibilité isentropique.

On peut noter une certaine similitude des faisceaux de courbes, simplement décalés entre eux par le terme $\alpha^2 T / \rho C_p$. Ce dernier s'avère en outre quasiment indépendant de la température et son incidence est d'autant moins marquée que la pression est plus élevée.

On peut également constater une dépendance quasi linéaire à l'égard de la température aux pressions élevées. Aux plus élevées d'entre elles, cette dépendance est même nulle et les coefficients κ_s et κ_t sont sensiblement invariants. Comme les courbes à pression fixes ont tendance à se rapprocher les unes des autres quand la pression s'élève fortement, l'existence de valeurs limites aussi bien pour κ_s que pour κ_t , indépendante de P et de T, est envisageable.

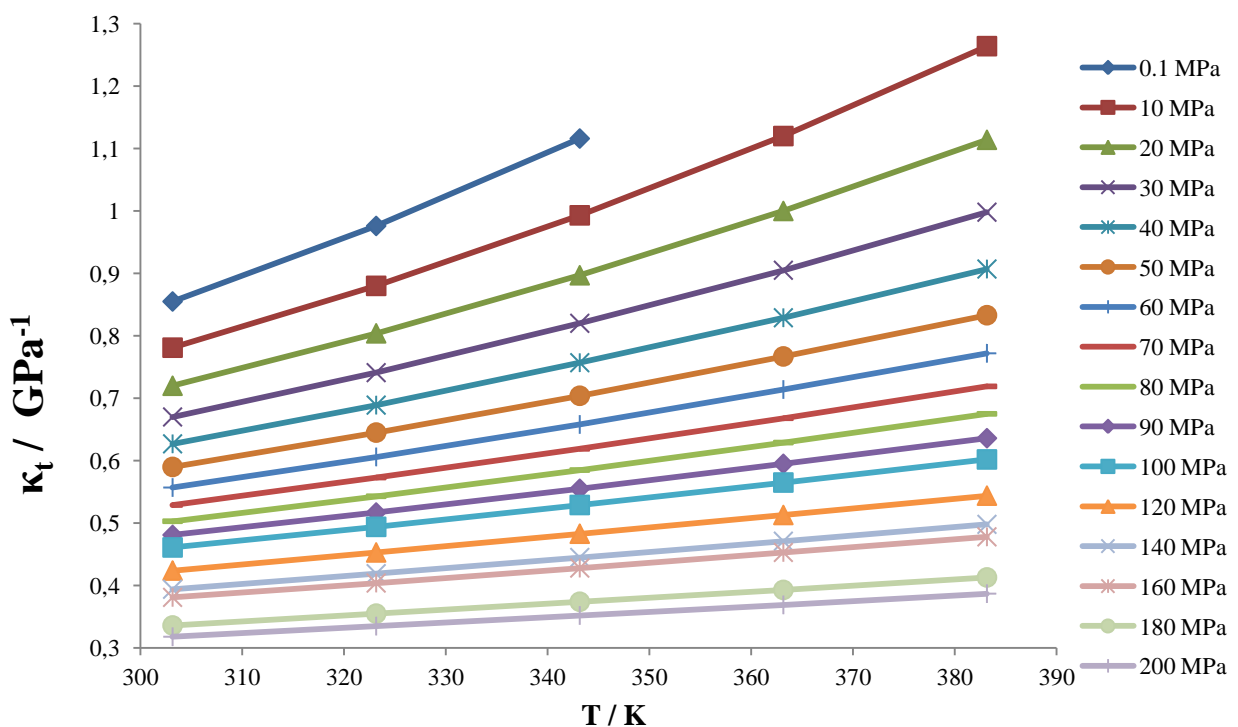


Figure IV. 2 : Variation de la compressibilité thermique en fonction de la température du Decanoate de Méthyle

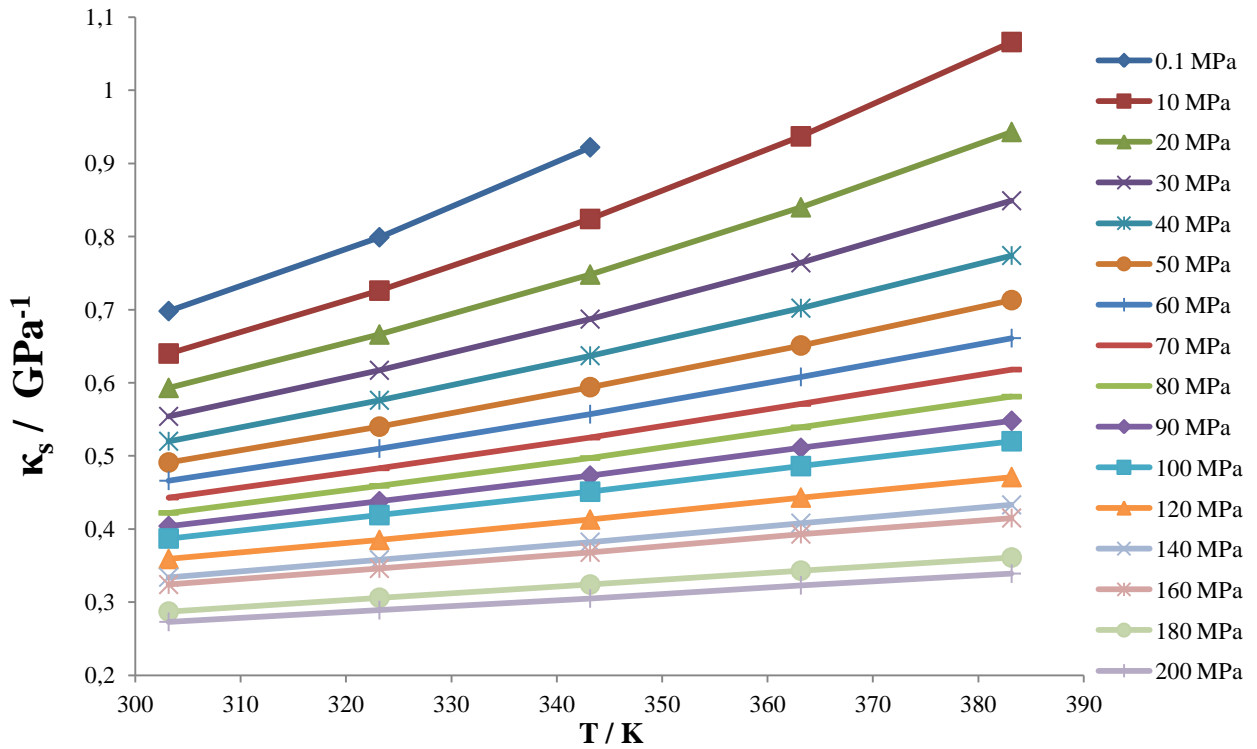


Figure IV. 3 : Variation de la compressibilité isentropique en fonction de la température du Decanoate de Méthyle

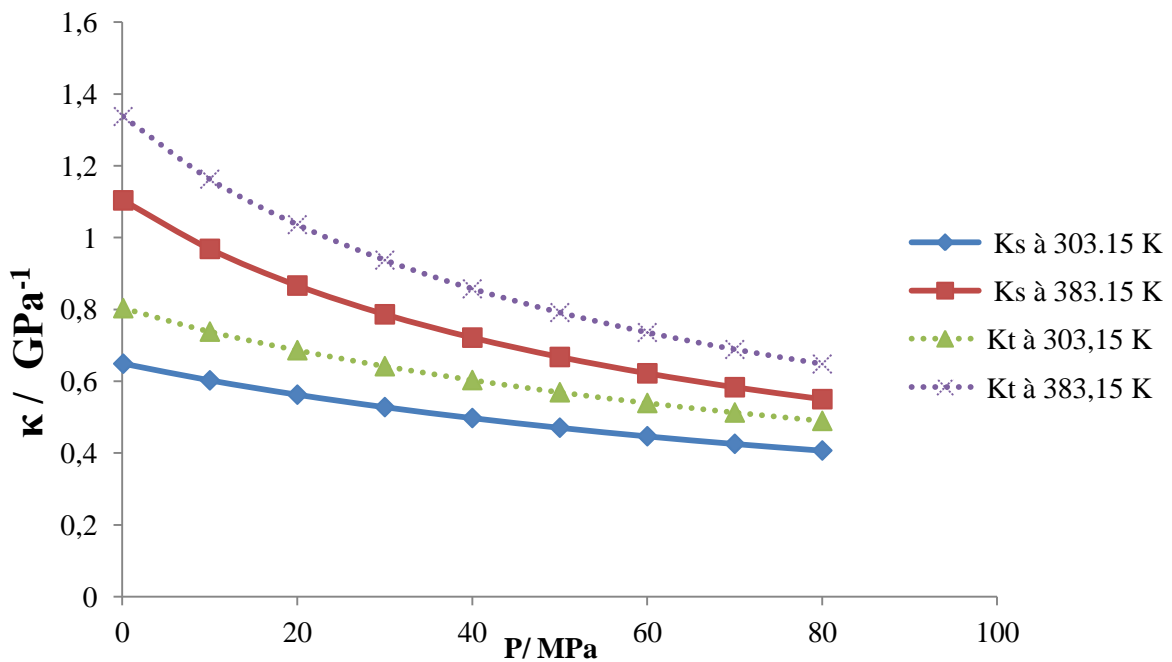


Figure IV. 4: Variation des coefficients de compressibilité du Myristate de Méthyle en fonction de la pression à 303.15 K et à 383.15 K

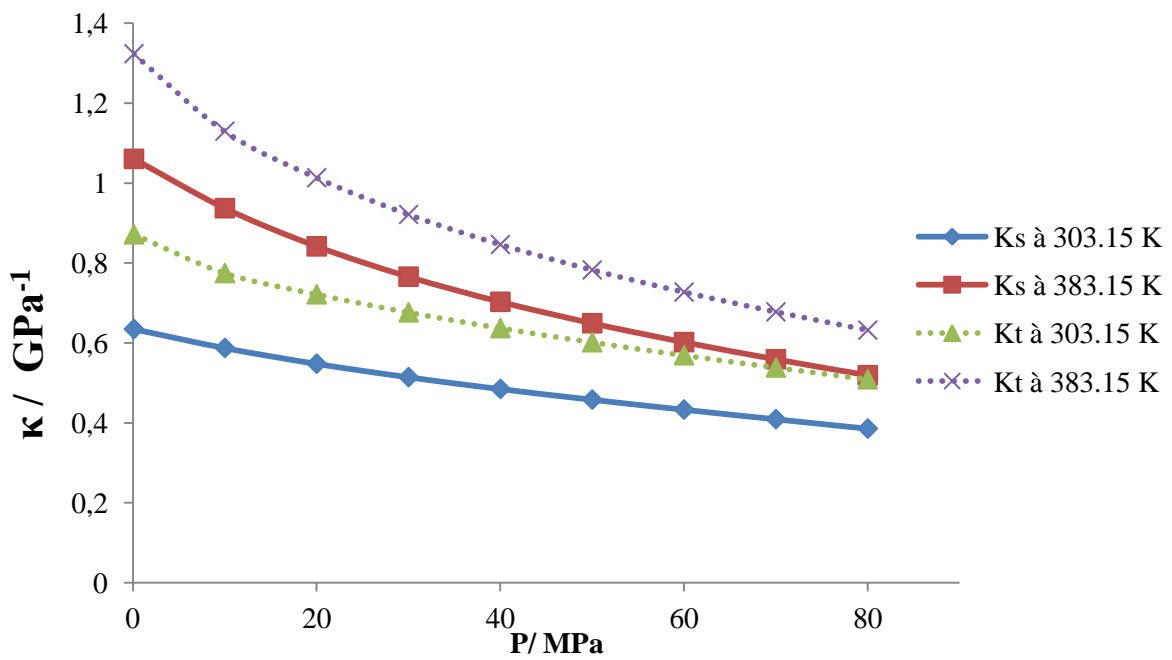


Figure IV. 5 : Variation des coefficients de compressibilité du Palmitate de Méthyle en fonction de la pression à 303.15 K et à 383.15 K

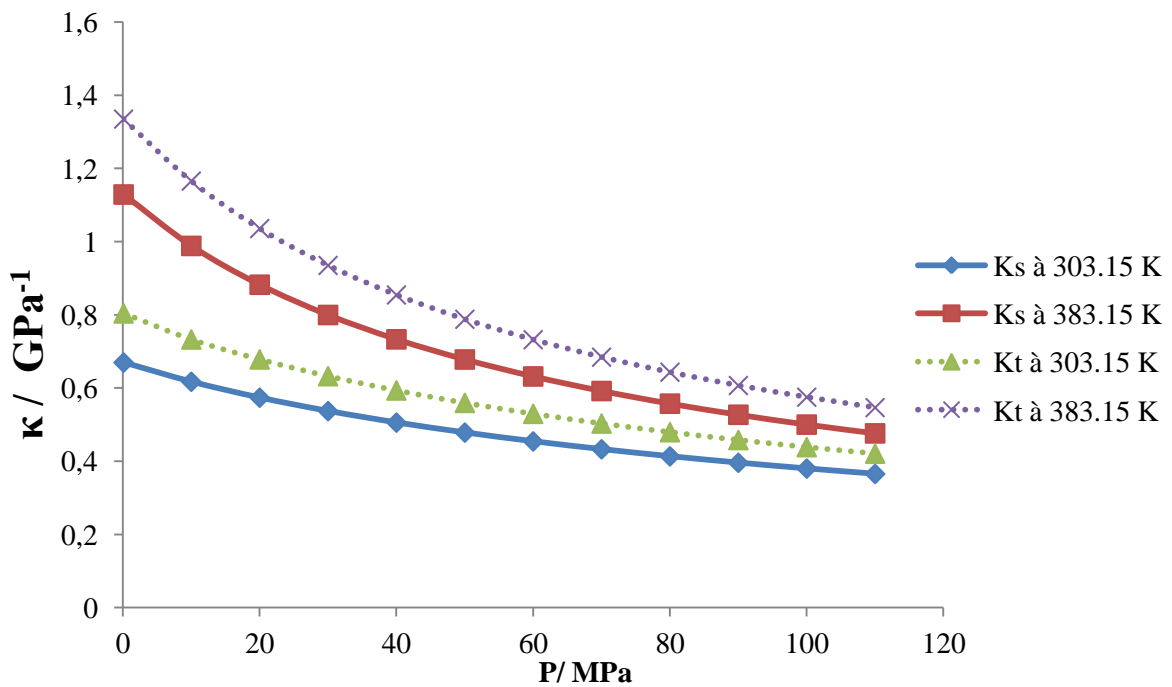


Figure IV. 6 : Variation des coefficients de compressibilité du Myristate d'Ethyle en fonction de la pression à 303.15 K et à 383.15 K

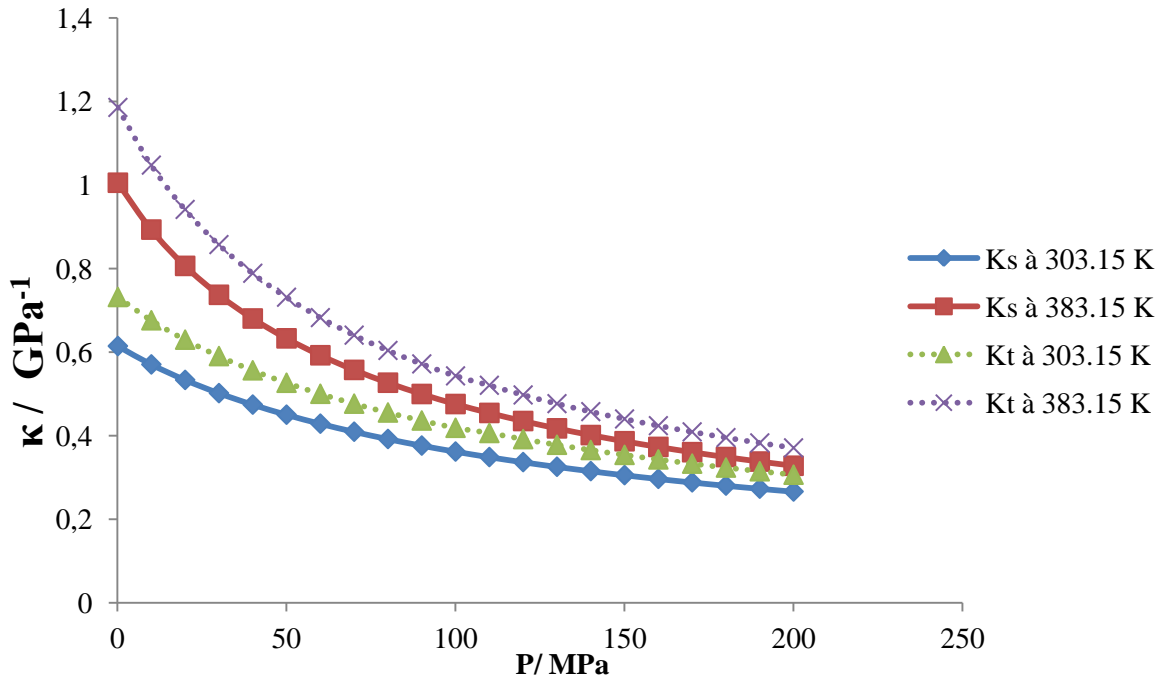


Figure IV. 7: Variation des coefficients de compressibilité de l'Oléate de Méthyle en fonction de la pression à 303.15 K et à 383.15 K

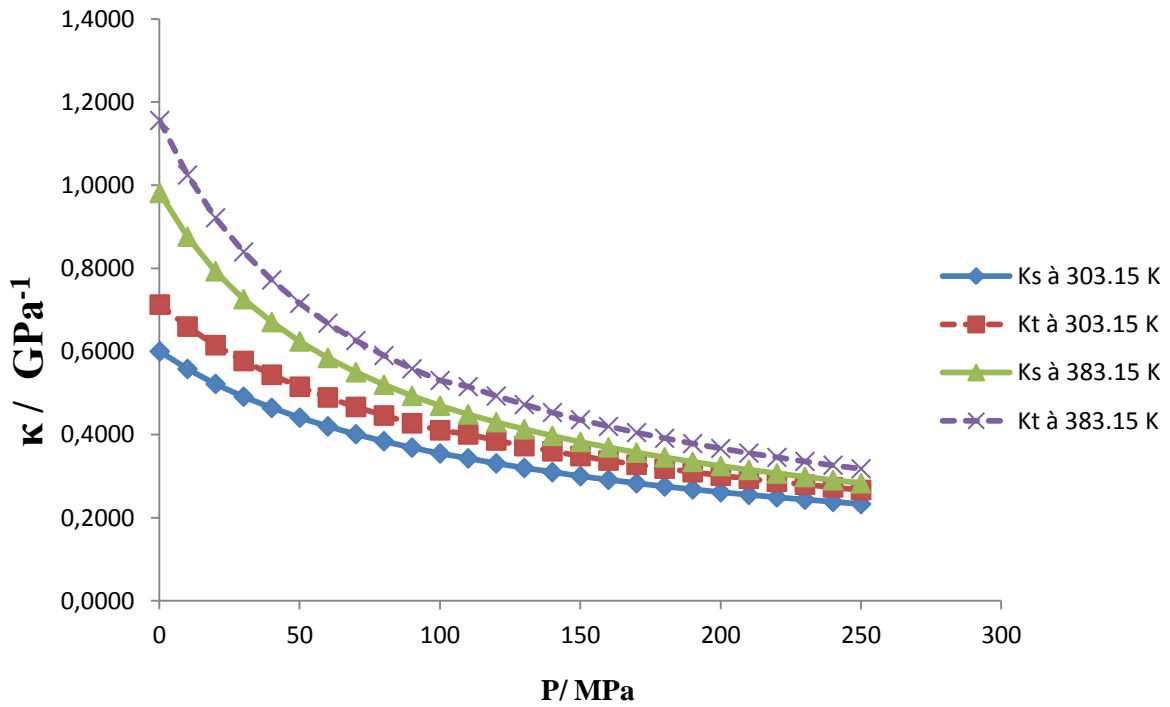


Figure IV. 8: Variation des coefficients de compressibilité du Linoleate de Méthyle en fonction de la pression à 303.15 K et à 383.15 K

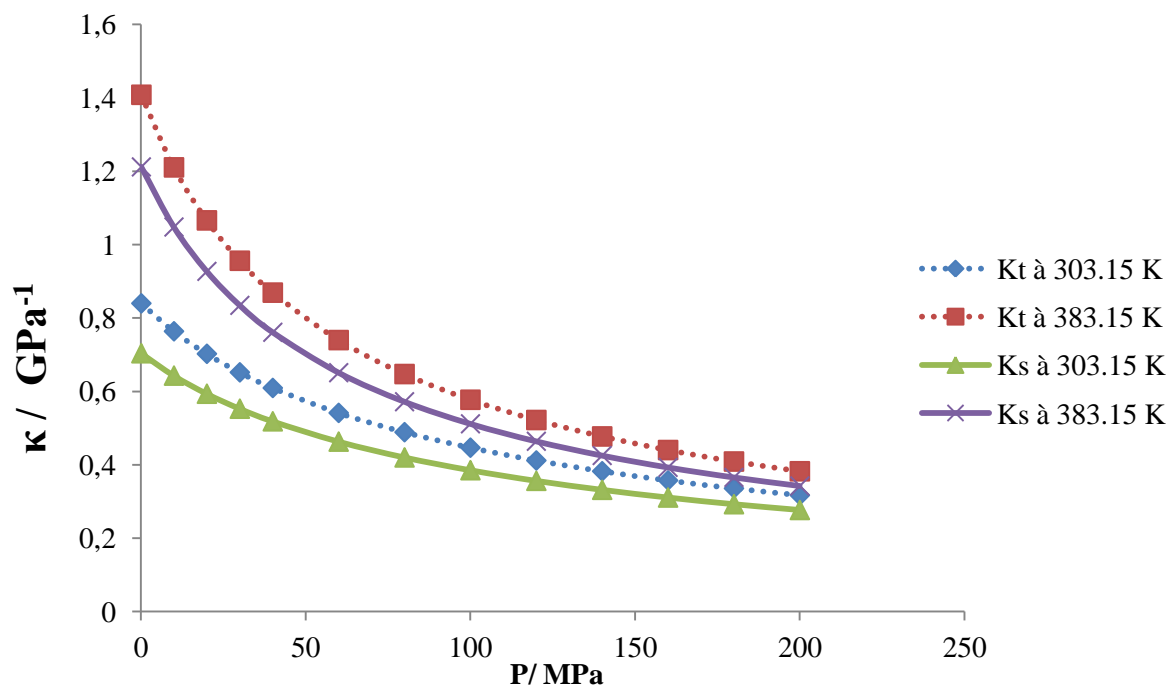


Figure IV. 9: Variation des coefficients de compressibilité du Normaf fluid en fonction de la pression à 303.15 K et à 383.15 K

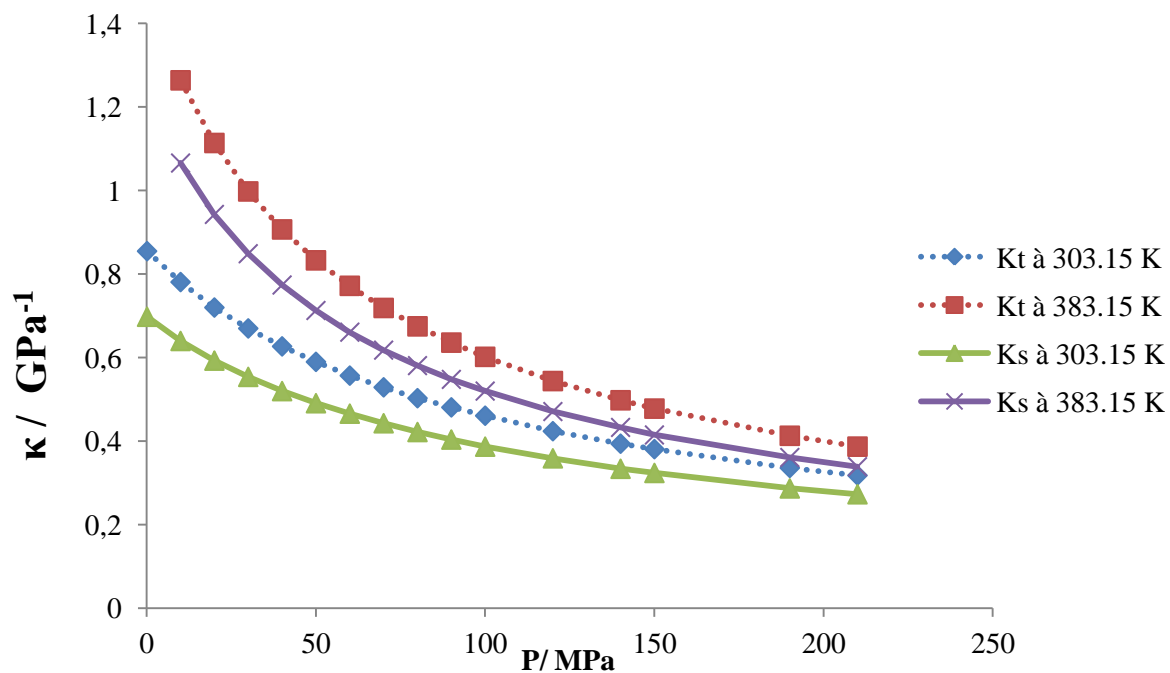


Figure IV. 10: Variation des coefficients de compressibilité du Decanoate de Méthyle en fonction de la pression à 303.15 K et à 383.15 K

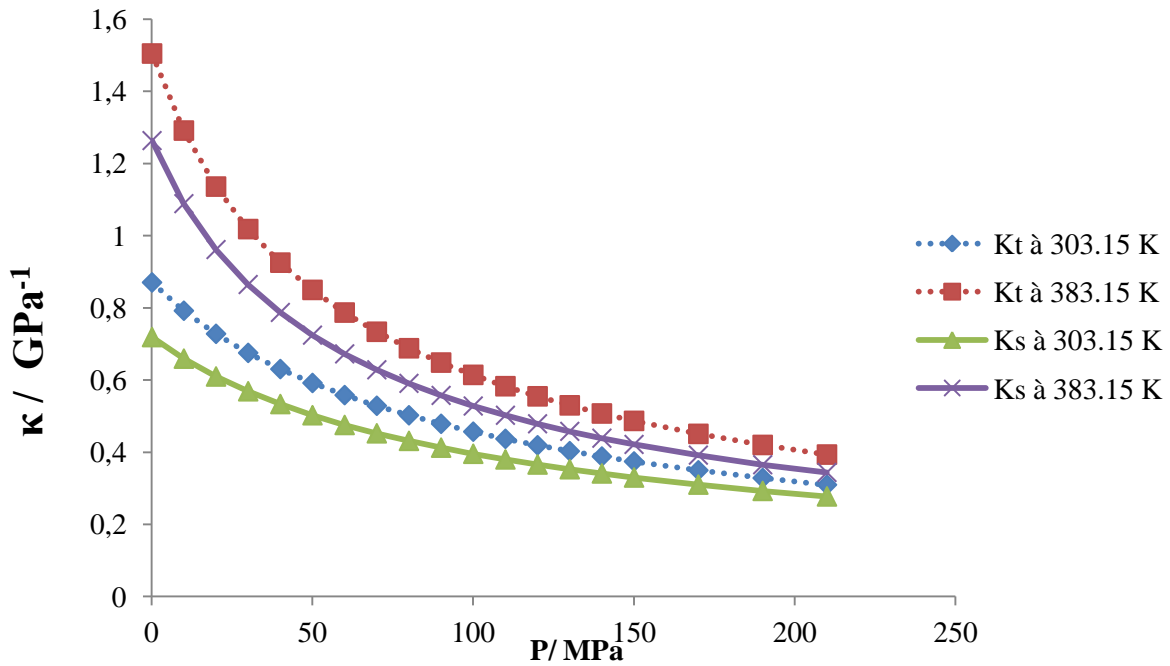


Figure IV. 11: Variation des coefficients de compressibilité du Decanoate d'Ethyle en fonction de la pression à 303.15 K et à 383.15 K

4. Comparaison des coefficients de compressibilité du Normafluid avec les différents Alkyles Esters

Les figures IV. 12 et IV. 13 représentent respectivement les variations de la compressibilité isentropique et de la compressibilité thermique en fonction de la pression à 323,15 K. On peut constater que la compressibilité du Normafluid est comparable à celle des Alkyles Esters saturés d'acide gras du fait de leurs variations, mais aussi de leurs écarts qui sont assez faibles.

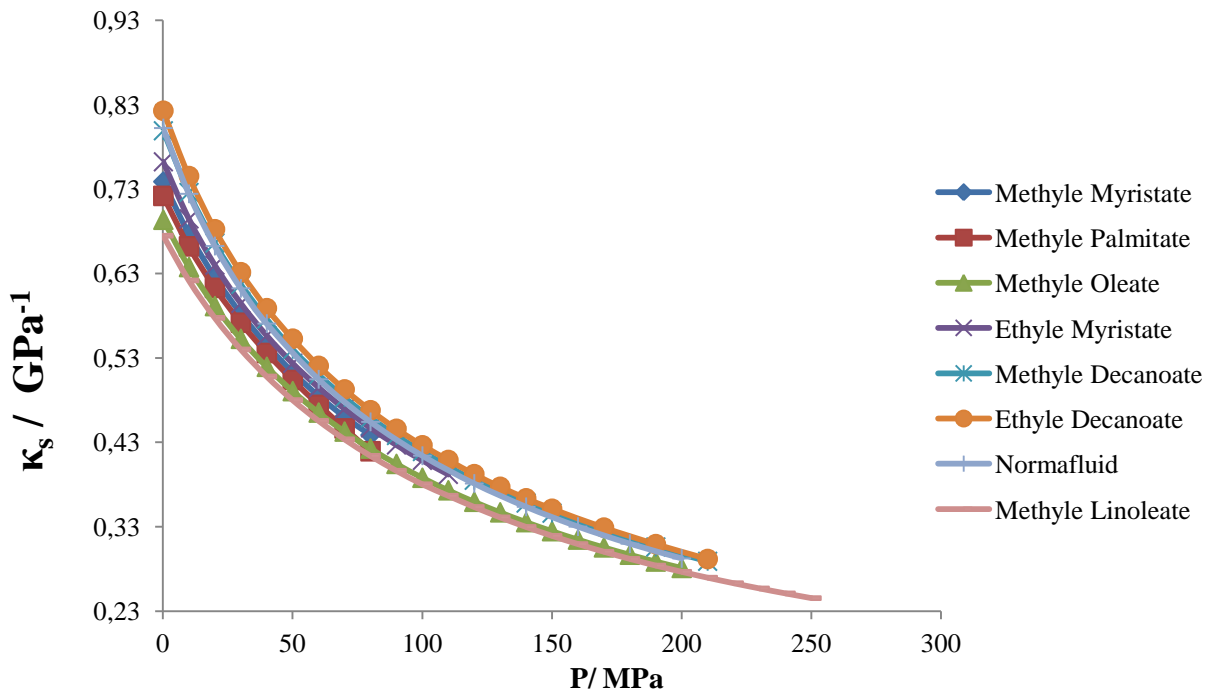


Figure IV. 12: Comparaison des coefficients de compressibilité isentropique entre le Normaf fluid et les différents Alkyles Esters

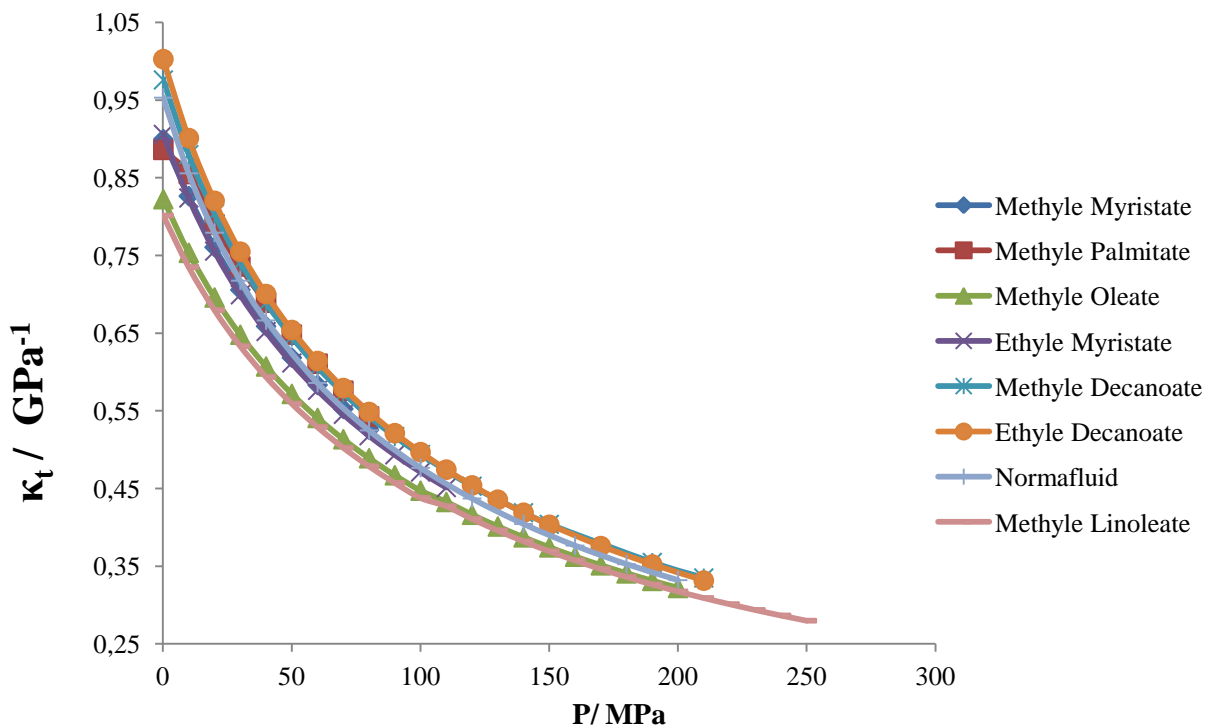


Figure IV. 13 : Comparaison des coefficients de compressibilité thermique entre le Normaf fluid et les différents Alkyles Esters

Chapitre V : Méthode de contribution de groupes moléculaires

I. Introduction

Dans les moteurs diesels classiques, un des paramètres majeurs qui influencent l'efficacité du moteur est le processus d'injection. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce document, son but est de pulvériser la quantité appropriée de carburant dans le cylindre du moteur, mais aussi de former un jet constitué par de fines gouttelettes pour ainsi mieux optimiser la combustion et réduire par conséquent la consommation de carburant, mais aussi les émissions. Ce processus est fortement affecté par les propriétés physiques du carburant. Ceci est particulièrement vrai pour le temps nécessaire pour la mise sous pression à la pompe d'injection, qui est lié à la compressibilité et ainsi à la vitesse du son.

Cependant, les biodiesels venant de sources diverses contiennent des esters avec des compositions diverses. Cette différence affecte les propriétés physiques des biodiesels et donc l'efficacité du moteur. L'optimisation pour la formulation des biodiesels et du système d'injection des carburants exige la connaissance des propriétés des biodiesels avec précision.

Les propriétés thermophysiques comme la densité ou la vitesse du son peuvent être évaluées à partir de la composition des esters en utilisant les règles de mélange si toutefois on connaît les propriétés des composants des esters purs. Beaucoup de mesures ont été effectuées et des procédures prédictives ont été proposées pour déterminer des propriétés comme la densité, la viscosité, la tension superficielle des esters méthyliques d'acides gras (EMHV) ou des esters éthyliques d'acides gras (EEHV). Cependant, aucune corrélation n'a été proposée pour calculer la vitesse du son ou la compressibilité des EMHV et des EEHV.

Dans le but de développer une corrélation fiable pour la vitesse du son et la compressibilité tant pour les EMHV que pour les EEHV, la vitesse du son a été mesurée comme une fonction de température pour un certain nombre d'esters d'acides gras choisis à pression atmosphérique (voir partie expérimentale). Les données de vitesse du son, combinées à des mesures de densité complémentaires ont été utilisées pour évaluer la compressibilité isentropique et la compressibilité molaire aussi connue comme constante de **Wada**.

Cette propriété, constante de Wada, a été définie par **Wada (1949)** lui même à travers la relation suivante :

$$\kappa_m = \frac{M_w}{\rho} \kappa_s^{-1/7} \quad \text{Eq. V. 1}$$

Où M_w est la masse moléculaire.

A priori cette constante ne doit pas dépendre de la température ni de la pression et doit en conséquence constituer une fonction caractéristique de chaque liquide organique. L'exposant 1/7 impliqué dans sa formulation découle des considérations suivantes. Si $\rho\kappa_s^{1/n}$ est indépendant de la température et de la pression, on doit s'attendre à ce que :

$$\frac{1}{\kappa_s} \left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial T} \right)_P / - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = n \quad \text{et} \quad \frac{1}{\kappa_s} \left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial P} \right)_T / - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = n \quad \text{Eq. V. 2}$$

Comme le résultat de nombreuses évaluations a prouvé que la valeur du premier rapport s'écarte peu de 6,5 pour la majorité des liquides organiques et de 7,3 dans le cas du second, Wada a adopté $n=7$ comme valeur commune. Ainsi la compressibilité adiabatique moléculaire κ_m , rapport de la masse molaire d'un liquide par la fonction $\rho\kappa_s^{1/7}$, doit être additive par rapport à la constitution moléculaire. Wada s'est attaché à le vérifier à partir d'incrémentes affectés aux liaisons atomiques et groupements constitutionnels. Nous tenterons dans cette partie de proposer une procédure purement prédictive permettant d'estimer la vitesse du son ainsi que les coefficients de compressibilité.

II. Procédure corrélative

La compressibilité isentropique κ_s a été évaluée avec une incertitude de 0,3%, en partant de la combinaison des mesures de densité et de vitesse du son présentées dans la partie expérimentale, grâce à la relation suivante :

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad \text{Eq. V. 3}$$

La compressibilité moléculaire κ_m a été déterminée avec une incertitude de 0,1 % et est également donnée dans le Tableau V. 1.

L'analyse de toutes les données révèle que la constante de Wada n'est pas en effet vraiment indépendante de la température. Une décroissance faible (moins de 1 % pour une variation de 100 K) de cette propriété est observée pour tous les composés étudiés comme indiqué dans la figure V. 1.

Tableau V. 1: Données expérimentales de vitesse du son, de densité, des coefficients de compressibilité pour les EMHV ET EEHV

T /K	U /m.s ⁻¹	ρ /kg.m ⁻³	κ_S /GPa ⁻¹	$\kappa_m \cdot 10^3$	U /ms ⁻¹	ρ /kg.m ⁻³	κ_S /GPa ⁻¹	$\kappa_m \cdot 10^3$
MeC 10:0								
283,15	1363,8	880,0	0,611	4,3854				
293,15	1324,6	871,9	0,654	4,3834				
303,15	1286,7	863,9	0,699	4,3818				
313,15	1249,2	855,7	0,749	4,3805				
323,15	1212,9	847,5	0,802	4,3796				
333,15	1176,6	839,2	0,861	4,3786				
343,15	1142,1	830,9	0,923	4,3786				
MeC 14:0				MeC 16:0				
303,15	1335,4	859,8	0,652	5,7856				
313,15	1299,5	852,2	0,695	5,7846	1317,8	850,7	0,677	6,4897
323,15	1265,7	844,6	0,739	5,7856	1281,2	843,3	0,722	6,4863
333,15	1230,1	837,0	0,790	5,7834	1246,3	835,9	0,770	6,4845
343,15	1196,3	829,3	0,843	5,7831	1214,2	828,5	0,819	6,4855
353,15	1163,2	821,7	0,899	5,7825	1181,2	821,0	0,873	6,4849
363,15	1131,1	814,1	0,960	5,7823	1147,5	813,6	0,933	6,4817
373,15	1097,9	806,4	1,029	5,7798	1114,4	806,1	0,999	6,4786
MeC 18:1				MeC 18:2				
283,15	1445,5	880,8	0,543	7,0907	1456,7	892,1	0,528	6,9811
293,15	1408,8	873,7	0,577	7,0878	1419,3	885,1	0,561	6,9769
303,15	1371,4	866,6	0,614	7,0832	1382,7	878,0	0,596	6,9730
313,15	1337,7	859,4	0,650	7,0833	1348,1	870,8	0,632	6,9713
323,15	1302,5	852,2	0,692	7,0804	1312,3	863,6	0,672	6,9676
333,15	1269,1	845,0	0,735	7,0792	1278,4	856,4	0,715	6,9657
343,15	1233,6	837,8	0,784	7,0741	1244,9	849,1	0,760	6,9637
353,15	1201,7	830,5	0,834	7,0741	1212,3	841,7	0,808	6,9630
363,15	1170,2	823,2	0,887	7,0742	1179,8	834,4	0,861	6,9614
373,15	1139,1	815,8	0,945	7,0741	1149,0	826,9	0,916	6,9627
EeC 10:0				EeC 14:0				
283,15	1352,7	871,4	0,627	4,7443				
293,15	1313,7	863,7	0,671	4,7406	1360,5	861,0	0,627	6,1459
303,15	1277,6	855,8	0,716	4,7402	1323,9	853,3	0,669	6,1451
313,15	1240,6	847,8	0,766	4,7386	1288,7	845,8	0,712	6,1445
323,15	1205,3	839,6	0,820	4,7392	1252,7	838,2	0,760	6,1422
333,15	1169,7	831,3	0,879	4,7387	1218,4	830,8	0,811	6,1405
343,15	1134,4	822,9	0,944	4,7384	1183,3	823,2	0,868	6,1374
353,15	1101,4	814,5	1,012	4,7402	1151,6	815,6	0,924	6,1384
363,15	1066,4	806,1	1,091	4,7388	1118,2	808,0	0,990	6,1360
373,15	1034,9	797,6	1,171	4,7409	1086,5	800,3	1,059	6,1363

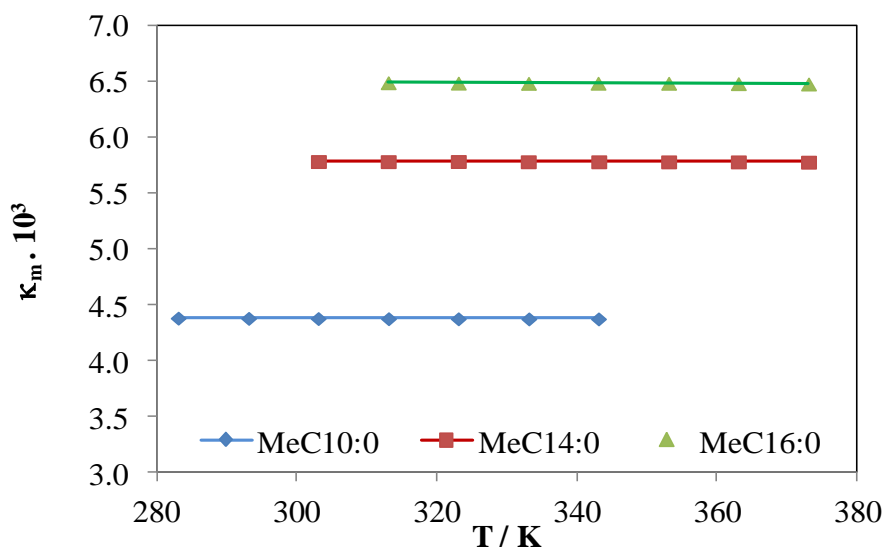


Figure V. 1 : Compressibilité moléculaire des EMHV saturés en fonction de la température.

Dans ce paragraphe, on peut voir que les valeurs de κ_m sont beaucoup plus affectées par la nature du composant que par la température. Dans des travaux précédents concernant des paraffines, il a été observé une augmentation linéaire de la compressibilité moléculaire avec le poids moléculaire. Ce comportement linéaire est aussi observé pour les esters d'acides gras étudiés ici comme indiqué dans la figure V. 2.

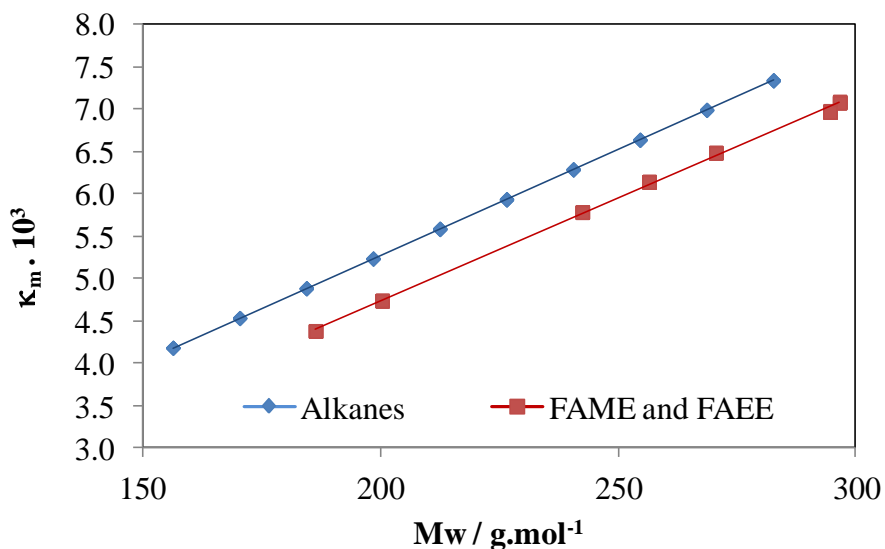


Figure V. 2 : Compressibilité moléculaire en fonction du poids moléculaire dans la plage de températures investigation.

Cependant, la courbe pour les esters d'acides gras apparaît parallèle à celle des paraffines. Ce résultat montre qu'en réalité, la compressibilité moléculaire n'est pas une fonction du poids moléculaire, mais plutôt de la structure chimique des molécules. Le parallélisme observé entre

les courbes des alcanes et celles des esters révèle que le groupe d'ester a une contribution constante sur κ_m indépendant de l'ester acide gras considéré. Donc le concept de contribution de groupe peut être franchement appliqué à cette propriété. La compressibilité moléculaire pour les composés synthétiques purs peut ainsi être exprimée comme une addition de la contribution de groupe avec celle causée par l'influence de la température.

$$\kappa_m(T) = \sum_{j=1}^{n_G} N_j \kappa_{m,j} (1 - \chi(T - T_0)) \quad \text{Eq. V.}$$

4

Où le $\kappa_{m,j}$ est la contribution du type de groupe j sur κ_m qui se présente N_j fois dans la molécule donnée et χ est un paramètre constant qui permet de prendre en compte l'influence de la température. Cinq groupes fonctionnels sont nécessaires pour décrire les Esters de Méthyle d'Acide Gras ou les Esters Éthyliques présents dans des biodiesels. Deux sont nécessaires pour les chaînes d'alkyl linéaires et saturées (-CH3 et -CH2-). Un autre groupe doit être ajouté pour tenir compte de l'insaturation de la chaîne alkyl -CH=CH-. Enfin on a considéré deux groupes pour prendre en compte les contributions de l'ester; un pour l'ester de méthyle (CH3COO-) et l'autre pour les ester plus longs (-CH2COO-).

Dans un premier temps, les valeurs des paramètres pour les groupes -CH3 et -CH2- ont été obtenues des **bases de données des alcanes**^(*), contrairement aux contributions des esters (CH3COO- et -CH2COO-) qui ont été évaluées séparément des jeux de données 1 et 3. Finalement, la contribution de la non saturation (-CH=CH-) a été évaluée en considérant les jeux de données 2. Les résultats sont inscrits dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 : Valeurs des paramètres des groupes pour l'estimation de la compressibilité moléculaire

	-CH3	-CH2-	-CH=CH-	CH3COO-	-CH2COO-
$\kappa_m, 10^3$	0,50969	0,35196	0,59074	1,05856	0,90610
$\chi, 10^3$			0,034852		

Les déviations moyennes et absolues entre la compressibilité moléculaire expérimentale et calculée sont données dans le tableau V. 3.

2

*Plantier et al. 2000

Tableau V. 3 : Erreur sur la compressibilité moléculaire et la vitesse du son obtenue avec la méthode de contribution de groupes des différents groupes étudiés

	κ_m		U	
	AD%	AAD%	AD%	AAD%
Alcanes (C ₁₁ – C ₂₀)*	0,004	0,02	0,01	0,08
EMHV (groupe 1)	-0,01	0,03	0,01	0,11
EMHV (groupe 2)	0,03	0,03	0,02	0,11
EEHV (groupe 3)	0,04	0,06	0,02	0,21

(*) *Plantier et al 2000*

Comme on peut l'observer, la contribution de groupe est très bien représentée, avec un écart moyen de moins de 0,1 %. Grâce au calcul de la compressibilité moléculaire, on peut noter qu'il devient possible d'évaluer la vitesse du son à partir de mesures de densité, en utilisant la relation suivante :

$$u = \rho^3 \left(\frac{\kappa_m}{M_w} \right)^{7/2} \quad \text{Eq. V. 5}$$

III. Conclusion

Une comparaison entre ces calculs et des données de vitesse du son sont données dans le tableau V. 4. La méthode mène à des déviations légèrement plus importantes pour les vitesses du son que pour les constantes de Wada. Cependant, cela reste tout à fait satisfaisant étant donné que les résultats sont dans la gamme d'incertitude expérimentale (% AAD = 0,1 %). Le %AAD indique ainsi que le modèle ne présente pas d'erreurs systématiques. L'intérêt principal de la méthode de contribution de groupe est de pouvoir déterminer les propriétés des composés pour lesquelles aucune information expérimentale n'est disponible. Autrement dit, il s'agit d'une méthode purement prédictive. Donc, le caractère prédictif de la méthode proposée a été évalué avec des données disponibles dans la littérature et non pas utilisé dans le processus de régression. Pour ce test on a considéré quatre EMHV saturées c'est-à-dire. MeC6:0, MeC8:0, MeC12:0, MeC18:0 et deux EMHV non saturées (MeC18:3, MeC22:1). La densité exigée pour le calcul de vitesse du son utilisant Eq. V. 5 est issue des travaux de **Pratas et al. (2011)**. Les résultats obtenus, tant pour la compressibilité moléculaire que pour la vitesse du son, sont présentés dans le tableau V. 1. La méthode proposée rapporte des prédictions sur les propriétés avec la même erreur que des données utilisées dans le processus

de régression. Toutes ces comparaisons montrent clairement la fiabilité de la méthode quand celle-ci est appliquée en extrapolation et confirment son caractère purement prédictif.

Tableau V.4 : Erreur sur la compressibilité moléculaire et la vitesse du son obtenue avec la méthode de contribution de groupes des différents composés étudiés

	κ_m		U	
	AD%	AAD%	AD%	AAD%
MeC6:0*	0,03	0,03	-0,05	0,11
MeC8:0*	0,05	0,05	0,17	0,17
MeC12:0*	0,08	0,08	0,29	0,29
MeC12:0**	0,03	0,03	0,11	0,11
MeC18:0*	-0,01	0,01	0,002	0,002
MeC18:3*	0,06	0,06	0,20	0,20
MeC18:3***	0,04	0,04	0,03	0,15
MeC22:1*	0,03	0,03	0,08	0,11

3

³ (*) Gouw et al. 1964 ; (**) Freitas et al. 2012 ; (***) Ott et al. 2008

Chapitre VI : Théorie des Etats Correspondants

I. Introduction

La théorie des états correspondants s'inscrit dans le cadre d'une méthode prédictive autorisant un accès à l'ensemble des propriétés thermodynamiques à partir de bases expérimentales. L'idée originelle du principe est que les écarts aux lois des gaz parfaits sont reliés aux propriétés critiques et ce, de la même manière pour tous les corps. Les grandeurs résiduelles ne dépendent que de propriétés critiques, et sont calculées à partir de leurs connaissances sur certains composés : c'est le principe des états correspondant à deux paramètres. Il existe plusieurs approches qui ont permis d'améliorer cette méthode afin d'étendre sa validité sur d'autres fluides. Ces améliorations ont montré la nécessité d'inclure d'autres paramètres supplémentaires. Il n'empêche que cette approche reste aujourd'hui encore la plus importante base théorique au développement de modèles prédictifs. Dans ce travail, nous tenterons d'abord de retracer le développement historique de cette théorie dans le but de dégager les modèles les plus aboutis. Nous partirons ainsi du principe originel des états correspondants à deux paramètres énoncé par **Van der Waals (1873)**. Ensuite nous verrons les travaux effectués sur les potentiels de cohésion intermoléculaires. Ce qui permettra à posteriori de démontrer ce principe et d'en générer les principales améliorations, notamment avec le développement du principe des états correspondants étendu à trois paramètres voire quatre.

II. Origine et Formulation

Le principe des états correspondants dans sa forme la plus simple, c'est à dire avec deux paramètres caractéristiques, trouve sa source dans les travaux de **Van der Waals** dès 1873. L'originalité du concept réside dans l'adoption d'une forme adimensionnelle de l'équation d'état pour les gaz réels. Cela permit à l'auteur de montrer que toute équation d'état à deux constantes, $Z = f(P, T, a, b)$ ou $Z = f'(v, T, a', b')$ pouvait s'écrire sous la forme :

$$Z = F(P_r, T_r) \text{ ou } Z = F'(V_r, T_r) \quad \text{Eq. VI.1}$$

On s'aperçoit ainsi que la relation liant la pression, la température et le volume n'est pas identique pour des substances différentes (les valeurs des constantes a et b , ou a' et b' dépendant du corps modélisé). En revanche, la fonction F (ou F') exprimée par rapport aux coordonnées réduites est la même quel que soit le produit. De la même manière, les grandeurs résiduelles calculées en coordonnées réduites auront la même valeur, indifféremment de la nature des composés. Par conséquent, il suffira de les déterminer de façon précise pour un seul corps qui jouera le rôle de référence.

Cette démarche s'est révélée très puissante dans le calcul prédictif de propriétés thermodynamiques, car elle permet de déduire le comportement d'un composé à partir de la connaissance expérimentale d'un corps de référence et de deux paramètres seulement caractéristiques de la substance considérée : la température critique et soit le volume soit la pression critique. Le choix de la pression critique s'imposera de lui-même, en raison de la grande imprécision qui entache en général la mesure du volume critique.

Expérimentalement, ce principe a été confirmé pour certains produits. Par exemple, pour les alcanes les plus légers comme le méthane, l'éthane, le propane et le n-butane, on observe bien la superposition des isothermes réduites concernant le facteur de compressibilité.

Cependant, on s'apercevra vite que cette forme de la loi des états correspondants n'est plus valide, dès lors qu'on s'intéresse à des composés de poids moléculaires plus élevés ou moléculairement plus complexes, autrement dit de corps assez éloignés strictement de la référence. Ainsi, les courbes de tension de vapeur des hydrocarbures en coordonnées réduites ne se confondent pas en un tracé unique mais en un faisceau de courbes quasi linéaires dont la pente varie régulièrement avec la longueur de la chaîne paraffinique.

De plus, en appliquant les contraintes caractéristiques du point critique à une équation d'état obéissant à la loi des états correspondants à deux paramètres, on trouve une valeur fixée indépendante de la nature des composés pour le facteur de compressibilité critique. Par exemple, avec l'équation de **Van der Waals**, on obtient $Z_c = 3/8$. Or, expérimentalement, on observe que la valeur de ce paramètre varie de façon non négligeable suivant la substance considérée.

On atteint là les limites du principe des états correspondants à deux paramètres, qui finalement n'est acceptable que pour une gamme étroite de produits appelés fluides simples dont les molécules sont sphériques et apolaires comme les gaz rares ou le méthane. Tout ceci fut démontré cinquante ans environ après le travail de **Van der Waals**, grâce aux recherches entreprises sur les potentiels de cohésion intermoléculaire notamment par **Pitzer (1955)**. C'est cette théorie que nous allons exposer maintenant, en montrant comment elle a validé à posteriori la loi des états correspondants à deux paramètres et comment elle a induit l'une des principales extensions du principe.

1. Théorie des Potentiels de Cohésion Intermoléculaire

D'un point de vue moléculaire, l'évaluation des grandeurs thermodynamiques résiduelles repose sur la prise en compte, au niveau macroscopique, des forces d'interaction entre les molécules. L'enjeu est donc de pouvoir représenter de manière précise ces forces

intermoléculaires qui sont très différentes suivant la nature des produits. On utilise pour cela la fonction $U(r)$ appelée potentiel de cohésion intermoléculaire que l'on définit comme l'énergie résultant des interactions se rapportant à une distance de séparation r des molécules. Si l'on se restreint au cas de molécules sphériques et non polaires, ce potentiel ne dépend pas de l'orientation des molécules et se caractérise, ainsi, par seulement deux paramètres : a , le diamètre de collision (c'est à dire la distance intermoléculaire r pour laquelle $U(r)$ est nulle) et ϵ , la valeur absolue du minimum d'énergie. Pour l'exemple, voici deux expressions (parmi les plus connues), proposées pour décrire ce type de fluide

$$\begin{aligned} \text{le potentiel des « sphères dures » : } U(r) &= 0 \text{ pour } r > \sigma && \text{Eq. VI.2} \\ &\text{et } U(r) = +\infty \text{ pour } r \leq \sigma \end{aligned}$$

$$\text{le potentiel de Lennard-Jones : } U(r) = -4\epsilon \left(\frac{\sigma^6}{r^6} - \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} \right) \quad \text{Eq. VI.3}$$

Dans ce contexte moléculaire, il a été montré que le facteur de compressibilité est défini par une équation d'état de la forme :

$$Z = f\left(\frac{\epsilon}{kT}, \frac{V}{N\sigma^3}\right) \quad \text{Eq. VI.4}$$

où f est une fonction universelle, k la constante de Boltzmann et N le nombre d'Avogadro.

En appliquant cette relation au point critique, on démontre que les deux paramètres σ et ϵ sont directement proportionnels aux coordonnées critiques, et donc que le facteur de compressibilité peut être mis sous forme réduite, $Z = F(V_r, T_r)$. C'est ainsi que fut démontré le principe des états correspondants pour tous les corps moléculairement sphériques et apolaires, conformément aux résultats de **Van der Waals** pour ces composés. L'intérêt de cette démarche réside dans le fait que l'on commence par se donner une représentation des interactions intermoléculaires du fluide, choisi comme référence, pour aboutir à une forme de l'équation d'état qui modélisera le comportement de l'ensemble des corps semblables au composé de référence. On sent donc que le nombre de paramètres caractéristiques d'un produit, intervenant dans une corrélation obéissant à la loi des états correspondants, dépendra du nombre de coefficients utilisés dans la fonction potentiel. Ainsi, on s'aperçoit que dès que l'on veut décrire les forces intermoléculaires de composés dont les molécules sont non sphériques et/ou polaires, deux paramètres ne suffisent pas. Cela implique que, pour ces fluides, l'équation d'état définissant le facteur de compressibilité nécessitera plus de deux paramètres caractéristiques. Cependant, il n'existe pas de méthodes fiables et efficaces permettant de calculer ces troisièmes voire quatrièmes paramètres en fonction des

caractéristiques moléculaires. Pour étendre le principe des états correspondants, il s'avérera plus commode de chercher à introduire de nouveaux coefficients à partir de considérations empiriques.

2. Extension du principe des états correspondants

Deux approches singulières ont été développées dans le but d'étendre la loi des états correspondants à une gamme, toujours plus large, de substances. La première **Pitzer (1955)**, **Rowlinson (1954)**, **Riedel (1954)** s'appuie sur l'addition d'un ou de plusieurs paramètres γ , λ ..., définis à partir de données expérimentales et permettant de représenter telle ou telle propriété moléculaire d'un composé. Le facteur de compressibilité est alors défini par une équation d'état de la forme

$$Z = F(P_r, T_r, \gamma, \lambda, \dots) \quad \text{Eq. VI.5}$$

L'autre démarche de **Leach et al (1967, 1968, ...)** s'applique à conserver la forme originelle du principe des états correspondants mais utilise des coefficients empiriques (les facteurs de forme) pour modifier les coordonnées réduites $P_{r \text{ mod}}$ et $T_{r \text{ mod}}$ en fonction de la nature du produit. Le facteur de compressibilité s'écrit ainsi

$$Z = F(P_{r \text{ mod}}, T_{r \text{ mod}}) \quad \text{Eq. VI.6}$$

Nous nous intéresserons, dans un premier temps, aux modèles à trois et quatre paramètres qui constituent la majeure partie des travaux consacrés à l'extension du principe des états correspondants avant de décrire les modalités relatives à l'introduction des facteurs de forme.

3. Ajout d'un paramètre spécifique

a. Etats Correspondants à trois paramètres

Une équation d'état basée sur le principe des états correspondants à trois paramètres se représente par la forme :

$$Z = F(P_r, T_r, \lambda) \quad \text{Eq. VI.7}$$

Plusieurs définitions de λ ont été proposées suivant les auteurs et suivant les données expérimentales sur lesquelles fut régressé ce nouveau paramètre. Nous allons en exposer les principales et nous montrerons comment le facteur acentrique s'est imposé en tant que troisième paramètre significatif.

b. Troisième paramètre basé sur la courbe de tension de vapeur

- **Facteur de Rowlinson**

Rowlinson (1954), introduit le nombre δ censé mesurer la déviation entre les valeurs de tension de vapeur expérimentales et celles prédites par une équation obéissant au principe des états correspondants à deux paramètres. Ce coefficient est défini par la corrélation

$$\text{Log}_E P_r = \text{Log}_E P_{r0} - \delta \left[(1 - T_r) \left(\frac{2c - 3T_r}{T_r^2} \right) \right] \quad \text{Eq. VI.8}$$

où P_r et P_{r0} sont les tensions de vapeur réduites respectivement mesurées et prédites et c une constante.

- **Facteur de Riedel**

Dans la même perspective, **Riedel (1954)** propose d'utiliser comme troisième paramètre la pente de la courbe de tension de vapeur au point critique. Ce nombre α_c est donné par le rapport

$$\alpha_c = \left(\frac{\partial \text{Log}_E P_r^s}{\partial \text{Log}_E T_r} \right)_{T=T_c} \quad \text{Eq. VI.9}$$

Mais ces deux paramètres auront une utilisation très limitée et ne conduiront pas à des développements majeurs de modèles basés sur les états correspondants. Ils serviront principalement à mieux corréler et prédire des valeurs de tension de vapeur.

- **Facteur acentrique**

Le facteur acentrique ω fut introduit par **Pitzer (1955)** en tant que paramètre représentatif de la non sphéricité ou acentricité d'une molécule. De façon similaire aux deux coefficients précédents, sa définition s'appuie sur la courbe de tension de vapeur des composés :

$$\omega = (-1 - \log_{10} P_r^s)_{T_r=0.7} \quad \text{Eq. VI.10}$$

Ce nombre quasiment nul pour les corps moléculairement sphériques, augmente d'autant plus que les molécules s'éloignent de cette structure simple. Par exemple, pour les alcanes normaux, il croît avec la longueur de la chaîne paraffinique. Le facteur acentrique est aussi affecté par la polarité d'une substance mais on ne peut affirmer qu'il est significatif de cette propriété comme il l'est pour l'acentricité.

Contrairement aux paramètres de **Rowlinson et de Riedel**, le facteur acentrique remporta un franc succès dans le développement de modèles prédictifs obéissant à la loi des états correspondants. Les coefficients de la plupart des équations d'états écrites sous forme réduite, furent corrélés en fonction des coordonnées critiques et de ce troisième paramètre. Mais surtout, **Pitzer** lui associa une des extensions majeures du principe des états correspondants, en utilisant ce paramètre de façon explicite dans le calcul du facteur de compressibilité. Il proposa ainsi de développer $Z(T_r, P_r, \omega)$ suivant une série de Taylor autour de sa valeur pour $\omega = 0$:

$$Z = Z_0 + \omega \left(\frac{\partial Z}{\partial \omega} \right)_{\omega=0} + \dots \quad \text{Eq. VI.11}$$

Les termes de degré égal ou supérieur à deux en ω pouvant être négligés pour les composés apolaires et non associés selon **Pitzer et Curl (1955)**, le facteur de compressibilité peut alors s'exprimer par une fonction linéaire de ω :

$$Z = Z_0 + \omega \cdot Z^{dev} \quad \text{avec} \quad Z^{dev} = \left(\frac{\partial Z}{\partial \omega} \right)_{\omega=0} \quad \text{Eq. VI.12}$$

La fonction Z^{dev} représentant la déviation par rapport à l'état de référence (fluide simple de facteur acentrique nul). **Lee et Kesler** proposèrent en 1975 de remplacer cette dérivée partielle par son approximation au sens des différences finies en utilisant pour cela deux corps de référence : le méthane et l'octane. Le facteur de compressibilité Z d'un composé quelconque s'évalue ainsi à partir de l'expression linéaire

$$Z = Z_{r0} + \frac{\omega}{\omega_{r1}} (Z_{r1} - Z_{r0}) \quad \text{Eq. VI.13}$$

où Z_{r0} et Z_{r1} , désignent les facteurs de compressibilité respectivement du méthane et de l'octane (de facteur acentrique ω_r), calculés à partir d'une équation de type **Benedict-Webb-Rubin** modifiée.

Cette méthode conduit à des résultats très satisfaisants lors des calculs prédictifs de propriétés thermophysiques (notamment volumétriques) des hydrocarbures dont les molécules sont apolaires ou faiblement polaires. Elle est couramment utilisée en génie pétrolier. Aussi, nous la décrirons plus amplement par la suite. Il est à noter que **Teja** en proposa une forme généralisée, en 1981, permettant de sélectionner les deux composés de référence en fonction de la catégorie de fluides étudiée :

$$Z = Z_{r1} + \frac{\omega - \omega_{r1}}{\omega_{r2} - \omega_{r3}} (Z_{r2} - Z_{r1}) \quad \text{Eq. VI.14}$$

Initialement utilisée pour le calcul de la masse volumique, elle fut aussi employée pour prédire des équilibres de phases par **Wong et al. (1984)** et par **Rosenthal (1987)**. Cette approche s'avéra plus performante que celle de **Lee-Kesler** pour les fluides polaires et associés.

c. Le facteur de compressibilité critique pris en tant que troisième paramètre

Le facteur de compressibilité Z_c , envisagé au point critique peut s'imposer a priori comme troisième paramètre empirique, la loi des états correspondants fondés sur deux coordonnées critiques lui imposant une valeur unique et indépendante de la nature du fluide. C'est donc Z_c , qu'utilisèrent **Lydersen, Greenkorn et Hougen** dès 1955, en proposant comme pour le facteur acentrique, un développement du facteur de compressibilité en série de Taylor

$$Z = Z^{(0)}|_{Z_c=0.27} + (Z_c - 0.27) \cdot Z^{(cor)} + \dots \quad \text{Eq. VI.15}$$

Z s'évalue à partir de la valeur $Z^{(0)}$ du facteur de compressibilité d'un composé de référence dont $Z_c = 0.27$, auquel on ajoute une correction proportionnelle à l'écart entre la valeur effective du facteur de compressibilité critique du fluide considéré et 0.27, $Z^{(cor)}$ étant le coefficient de proportionnalité.

Bien que la démarche soit analogue dans son principe à celle développée pour le facteur acentrique, la proposition de **Lydersen et al.** présente quelques désavantages qui ont fait qu'en définitive le facteur acentrique s'est imposé en tant que troisième paramètre pour étendre la loi des états correspondants. En effet, la valeur du facteur de compressibilité critique n'est pas directement liée à la forme des molécules. Ainsi, des fluides admettant des différences importantes de structure moléculaire peuvent posséder la même valeur de Z_c . En outre, comme pour la mesure du volume critique, la détermination expérimentale de ce paramètre est sujette à une imprécision non négligeable. Enfin, l'utilisation de Z_c comme troisième caractéristique focalise les performances des modèles sur le domaine critique. Or même si cette zone présente un intérêt non négligeable, on cherche plutôt en général à mieux représenter les autres parties du domaine PVT. Ces quelques faits expliquent le choix préférentiel de ω comme autre paramètre caractéristique.

4. Etats Correspondants à quatre paramètres

Une équation d'état basée sur le principe des états correspondants à quatre paramètres se présente sous la forme

$$Z = F(P_r, T_r, \lambda, \gamma) \quad \text{Eq. VI.16}$$

En général λ sera pris égal au facteur acentrique et l'introduction de γ sera motivée par son aptitude à décrire la polarité d'un composé. Nous allons en conséquence décrire deux des méthodes développées dans ce contexte qui apparaissent comme des extensions du modèle de **Lee et Kesler** pour ce type de substances.

a. Méthode de Wu et Stiel

Wu et Stiel (1985), proposent d'ajouter un terme correctif $Z^{(pol)}$ proportionnel à un quatrième nombre caractéristique Y dans l'expression du facteur de compressibilité de **Lee et Kesler**. On a alors

$$Z = Z_{LK} + Y \cdot Z^{(pol)} \quad \text{Eq. VI.17}$$

Z_{LK} est toujours défini à partir des deux références (le méthane et l'octane) tandis que $Z^{(pol)}$ est exprimé grâce à un troisième fluide de référence, auto associé et pour lequel $Y=1$, à savoir l'eau

$$Z^{(pol)} = Z_{eau} - Z_{LK\text{eau}} \quad \text{Eq. VI.18}$$

Le quatrième paramètre Y appelé facteur polaire est déterminé à partir de données PVT ou de valeurs de masse volumique liquide sur la courbe de saturation à $T_r = 0,8$. Il prend la valeur 1,0 dans le cas de l'eau. De par l'introduction de ce coefficient, des résultats satisfaisants ont été obtenus pour la plupart des produits polaires à l'exception des substances très fortement polaires comme les alcools.

b. Méthode de Wilding et Rowley

Comparable à la précédente dans ses objectifs et ses fondements, cette méthode fut élaborée par **Wilding et Rowley (1986)** avec l'idée de séparer totalement les effets géométriques des effets polaires. Ces auteurs remplacèrent ainsi le facteur acentrique de **Pitzer** par un autre troisième paramètre, α , calculé à partir du rayon de giration des molécules (quantité purement géométrique) et ajoutèrent un quatrième coefficient, β , sensé tenir compte de la polarité et déterminé à l'aide d'un point expérimental de masse volumique du fluide que l'on veut représenter. Le facteur de compressibilité satisfait alors à l'expression :

$$Z = Z_0 + \alpha \cdot Z^{(geom)} + \beta Z^{(pol)} \quad \text{Eq. VI.19}$$

$$\text{Avec : } Z^{(geom)} = \frac{1}{\alpha_{r1}} \cdot (Z_{r1} - Z_{r0}) \quad \text{Eq. VI.20}$$

$$\text{Et } Z^{(pol)} = \frac{1}{\beta_{r2}} \cdot \left[Z_{r2} - \left(Z_{r0} + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot (Z_{r1} - Z_{r0}) \right) \right] \quad \text{Eq. VI.21}$$

Les corps de référence choisis sont l'argon (r_0), l'octane (r_1) et l'eau (r_2). De plus, sachant que pour les fluides apolaires α s'identifie au facteur acentrique ω , on remarque que cette méthode est bien consistante avec celle de **Lee-Kesler**.

Aujourd'hui encore des auteurs travaillent à la définition de nouveaux quatrièmes paramètres notamment **Park et al. (1996)** dans leurs recherches sur les fluides réfrigérants

ou encore **Golobic et al. (1998)**. En effet, contrairement au facteur acentrique pour les états correspondants à trois paramètres, aucun quatrième paramètre ne fait vraiment l'unanimité. Il est à noter que tous ces auteurs articulent la définition d'un quatrième coefficient autour de données de masse volumique.

c. La méthode des Facteurs de Forme

A côté de la démarche consistant à introduire de nouveaux paramètres spécifiques à la substance et à développer des modèles de façon explicite par rapport à ces paramètres, l'utilisation des facteurs de forme constitue la deuxième approche originale dans le but d'étendre la loi originelle des états correspondants. Dans sa plus simple forme, le principe des états correspondants permet d'écrire :

$$\Phi^{res}(T, \rho) = \Phi_0^{res}(T_0, \rho_0) \quad \text{Eq. VI.22}$$

$$Z(T, \rho) = Z_0(T_0, \rho_0) \quad \text{Eq. VI.23}$$

Avec : $T_0 = \frac{T}{f}$ et $\rho_0 = h \cdot \rho$

Dans ces expressions, Z est le facteur de compressibilité et $\Phi^{res} = A^{res}/nRT$ l'énergie libre résiduelle adimensionnalisée, tandis que l'indice 0 dénote les propriétés du fluide de référence ; h et f désignant les rapports entre les propriétés critiques du composé considéré et du corps de référence

$$f = \frac{T^c}{T_0^c} \quad \text{et} \quad h = \frac{\rho_0^c}{\rho^c} \quad \text{Eq. VI.24}$$

Nous avons vu que ce principe n'est vérifié que par certains corps (moléculairement sphériques et apolaires) et donc que les deux égalités pour le facteur de compressibilité et pour l'énergie libre résiduelle, ne sont satisfaites que pour ce nombre restreint de composés. **Leach, Chappellear et Leland (1966)** ont eu alors l'idée d'introduire des coefficients totalement empiriques \emptyset et θ appelés facteurs de forme, de façon à ce que l'on puisse conserver les deux égalités pour des composés plus complexes. Ainsi, \emptyset et θ obéissent aux définitions suivantes

$$f = \left(\frac{T^c}{T_0^c}\right) \cdot \theta \quad \text{et} \quad h = \left(\frac{\rho_0^c}{\rho^c}\right) \cdot \phi \quad \text{Eq. VI.25}$$

Le choix du corps de référence s'est naturellement porté sur le méthane du fait de la quantité et de la qualité des données expérimentales relatives à ce composé. Z_o sera calculé à l'aide de l'équation de **Goodwin** mais toute autre équation appropriée peut être utilisée.

Le rôle des facteurs de forme consiste à modifier artificiellement les coordonnées critiques du fluide considéré de façon à rendre son comportement thermodynamique conforme à celui de la référence. Ces coefficients dépendent du volume et de la température. Pour les alcanes normaux, **Leach et al.** proposèrent des corrélations régressées à partir de données expérimentales de masse volumique et de tension de vapeur et nécessitant quatre paramètres caractéristiques de la substance : la température et la pression critiques, le facteur acentrique et le facteur de compressibilité critique.

Malgré les travaux de **Mollerup (1977)** et **de Mentzer (1980)**, l'emploi de ces facteurs reste limité aux hydrocarbures les plus légers, la précision des calculs diminuant notablement lorsque la taille, la forme et la polarité des molécules du fluide étudié s'éloignent sensiblement de celles des molécules du corps pris comme référence. **Mollerup (1980)** souligne de plus que cette méthode implique des calculs très lourds, dès lors que l'on doit connaître les dérivées par exemple du facteur de compressibilité, en raison de la forme non analytique des équations de départ et de la dépendance en volume des facteurs de forme. Il propose alors de nouvelles corrélations pour ces paramètres, obtenues à partir d'équations d'état à deux constantes éliminant ainsi la dépendance en volume mais perdant sensiblement en précision. Dans des travaux récents, les facteurs de forme sont utilisés pour modéliser avec précision les propriétés volumétriques ou d'équilibres de phase de composés polaires et non polaires. On citera en particulier, **Mollerup (1998)** pour les équilibres de phase, **Estela-Uribe et Trusler (1998)** pour des alcanes légers et **Marrucho et Ely (1998)** qui ont intégré des fluides polaires à leur base de vérification.

III. Calcul de la vitesse du son pour les Alkyles Esters

L'interface obligée entre les grandeurs thermodynamiques et les propriétés prédites à l'aide de tout modèle basé sur le principe des états correspondants est constitué par les paramètres

critiques comme nous venons de le voir. Par conséquent, la connaissance de ces coordonnées ainsi que celle du facteur acentriques est primordiale dans toute simulation menée au moyen de tels modèles. Or, la détermination expérimentale du point critique reste très difficile et limitée aux corps pour lesquels n'intervient pas ou peu le phénomène de dégradation thermique inhérent aux très hautes températures.

Dans le but de proposer une procédure corrélative relative au calcul de la vitesse du son pour les alkyles esters, nous nous sommes inspirés de la méthode décrite par **Queimada et al (2006)** qui consiste en plus des considérations citées plus haut à intégrer un troisième fluide de référence. Cette approche consiste à obtenir directement la vitesse du son par un développement de la vitesse du son réduite sur le facteur acentrique de Pitzer ω . Dans le but de minimiser les déviations éventuelles liées à la dépendance des propriétés avec ω et la longueur de chaîne, un développement en série de Taylor au deuxième ordre de la vitesse du son réduite a été effectuée :

$$X_{rj} = X_{r1} + D_1(\omega - \omega_1) + D_2(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2) \quad \text{Eq. VI.26}$$

$$\text{Avec } D_1 = \frac{X_{r2} - X_{r1}}{\omega_2 - \omega_1} \quad \text{et} \quad D_2 = \frac{\frac{X_{r3} - X_{r1}}{\omega_3 - \omega_1} - \frac{X_{r2} - X_{r1}}{\omega_2 - \omega_1}}{\omega_3 - \omega_1} \quad \text{Eq. VI.27}$$

La vitesse du son peut être extraite grâce à la relation suivante :

$$X_r = u_r = \frac{uM_w^{1/2}}{T_c^{1/2}} \quad \text{Eq. VI.28}$$

Où M_w représente la masse molaire et T_c la température critique.

En effet plusieurs auteurs ont proposé des propriétés critiques des différents Alkyles Esters étudiés dans ce projet. **García M. et al.** ont publié les propriétés critiques aussi bien pour des EMHV que pour de EEHV (C8 à C24). **Yuan et al.** ont quant à eux fourni des données critiques de quelques EMHV. **Lopes J. C. A. (2008)** a fourni dans son mémoire de thèse des propriétés critiques de plusieurs EMHV et EEHV (C10 à C20) ainsi que leurs facteurs acentriques. Les tableaux suivants permettent de regrouper les propriétés critiques ainsi que les facteurs acentriques des produits choisis comme références, mais aussi de trois fluides cibles qui sont : l'Oléate de Méthyle, le Palmitate de Méthyle et Decanoate d'Ethyle.

Tableau VI. 1: Propriétés critiques et facteurs acentriques extraits de la littérature des fluides de référence

Référence 1			Référence 2			Référence 3		
Decanoate de Méthyle			Myristate de Méthyle			Linoleate de Méthyle		
M _w (g/mol)	T _c (K)	ω	M _w (g/mol)	T _c (K)	ω	M _w (g/mol)	T _c (K)	Ω
186,29	681,92	0,669	242,4	738,04	0,825	294,47	795,3	0,99

Tableau VI. 2 : Propriétés critiques et facteurs acentriques extraits de la littérature des fluides de référence

Oléate de Méthyle			Palmitate de Méthyle			Decanoate d'Ethyle		
M _w (g/mol)	T _c (K)	ω	M _w (g/mol)	T _c (K)	ω	M _w (g/mol)	T _c (K)	ω
296,49	772,34	1	270,45	766,95	0,899	200,32	690,21	0,709

Nous avons choisi dans cette approche le MeC10:0, MeC14:0, MeC16:2 comme fluides de référence. Les raisons de ce choix s'expliquent par le fait que ces trois produits couvrent l'ensemble des Alkyles esters que nous avons choisis d'étudier au vu de leur nombre de carbone et de leur masse molaire.

Tableau VI. 3: Propriétés réduites des références fluides et coefficients D1 et D2

T(K)	P(Mpa)	Référence 1		Référence 2		Référence 3		Coefficients D1 et D2	
		U _{exp} (m/s)	U _r	U _{exp} (m/s)	U _r	U _{exp} (m/s)	U _r	D1	D2
303,15	0,1	1289,7	674,1	1340,2	768,1	1381,0	840,3	602,6	-264,1
303,15	10	1339,1	699,9	1382,9	792,5	1426,9	868,2	593,8	-216,3
303,15	20	1385,5	724,2	1426,9	817,7	1470,2	894,6	599,7	-214,5
303,15	30	1429,2	747,0	1468,1	841,4	1511,5	919,7	604,9	-208,1
303,15	40	1469,7	768,2	1507,6	864,0	1549,8	943,1	614,2	-216,0
303,15	50	1508,0	788,2	1544,9	885,4	1586,3	965,3	623,3	-222,9
303,15	60	1544,0	807,0	1580,2	905,6	1621,2	986,5	632,3	-227,5
303,15	70	1579,1	825,3	1611,3	923,4	1654,0	1006,5	628,8	-201,0
323,15	0,1	1211,8	633,4	1264,0	724,4	1311,0	797,7	583,5	-222,4
323,15	10	1266,0	661,7	1316,4	754,4	1359,9	827,5	594,3	-242,7
323,15	20	1316,0	687,9	1364,8	782,2	1405,5	855,3	604,5	-258,7
323,15	30	1362,4	712,1	1409,6	807,9	1449,1	881,7	614,0	-266,2
323,15	40	1405,5	734,6	1451,9	832,1	1489,6	906,4	624,7	-279,2
323,15	50	1445,9	755,7	1492,5	855,3	1528,5	930,1	638,4	-296,6
323,15	60	1484,2	775,7	1530,5	877,1	1565,4	952,5	650,0	-309,4
323,15	70	1520,3	794,6	1566,8	897,9	1599,5	973,3	662,4	-329,5
343,15	0,1	1137,2	594,4	1195,7	685,3	1243,9	756,9	582,5	-237,2
343,15	10	1196,6	625,4	1251,2	717,0	1296,7	789,0	587,4	-242,1
343,15	20	1250,0	653,3	1302,9	746,7	1345,7	818,8	598,7	-258,9
343,15	30	1298,9	678,9	1350,8	774,1	1391,3	846,6	610,6	-274,4
343,15	40	1344,4	702,7	1396,0	800,0	1434,0	872,6	624,1	-295,0
343,15	50	1387,3	725,1	1437,4	823,8	1473,7	896,7	632,3	-304,3
343,15	60	1427,5	746,1	1477,5	846,8	1511,8	919,9	645,2	-323,4
343,15	70	1465,4	765,9	1515,0	868,3	1547,9	941,9	655,8	-335,3

IV. Résultats et discussions

Dans le but d'effectuer nos calculs en phase liquide et de disposer d'assez de points expérimentaux pour les différents produits concernés, nous avons choisi les plages de température et de pression allant respectivement de 303,15 à 343,15 K et 0,1 MPa à 70 MPa. L'évaluation des propriétés thermodynamiques d'un corps donné pour divers couples P-T de cette approche s'effectue en plusieurs étapes. La première correspond à l'estimation des grandeurs (D₁ et D₂) pour les trois substances de référence en utilisant l'équation Eq. VI. 27,

pour ensuite déterminer la vitesse du son réduite avec l'équation Eq. VI. 26 et en fin la vitesse don son pour le composé ciblé. Dans les tableaux qui suivent nous présentons les résultats de nos calculs ainsi que leurs déviations par rapport aux données expérimentales.

Tableau VI. 4 : Résultats relatifs aux substances cibles

T(K)	P(Mpa)	Oléate de Méthyle		Palmitate de Méthyle		Decanoate d'Ethyle	
		U _r	U _{Cal} (m/s)	U _r	U _{Cal} (m/s)	U _r	U _{Cal} (m/s)
303,15	0,1	858,3	1385,2	808,2	1361,0	699,4	1298,3
303,15	10	883,9	1426,7	832,8	1402,4	724,7	1345,1
303,15	20	910,3	1469,1	858,5	1445,6	749,1	1390,6
303,15	30	935,2	1509,3	882,6	1486,3	772,2	1433,3
303,15	40	958,9	1547,7	905,8	1525,3	793,7	1473,3
303,15	50	981,6	1584,2	927,7	1562,3	814,1	1511,2
303,15	60	1003,1	1619,0	948,5	1597,3	833,3	1546,8
303,15	70	1021,8	1649,2	966,5	1627,6	851,4	1580,4
323,15	0,1	813,6	1313,2	763,8	1286,2	657,7	1220,9
323,15	10	844,4	1362,8	794,3	1337,5	686,6	1274,5
323,15	20	873,0	1409,0	822,5	1385,1	713,2	1323,9
323,15	30	899,9	1452,4	848,8	1429,3	737,9	1369,6
323,15	40	925,2	1493,3	873,6	1471,1	760,9	1412,4
323,15	50	949,9	1533,1	897,5	1511,4	782,6	1452,8
323,15	60	973,0	1570,4	920,0	1549,2	803,2	1490,9
323,15	70	994,8	1605,5	941,3	1585,2	822,6	1527,0
343,15	0,1	773,5	1248,3	724,3	1219,8	618,8	1148,6
343,15	10	805,8	1300,6	756,4	1273,7	650,0	1206,6
343,15	20	836,5	1350,1	786,6	1324,6	678,5	1259,4
343,15	30	865,1	1396,2	814,6	1371,8	704,6	1307,8
343,15	40	892,2	1439,9	841,2	1416,6	729,0	1353,2
343,15	50	916,8	1479,7	865,4	1457,3	751,8	1395,5
343,15	60	940,9	1518,7	889,0	1497,1	773,4	1435,6
343,15	70	963,6	1555,2	911,1	1534,2	793,7	1473,3

Tableau VI. 5 : Déviations obtenue en comparaison avec nos données expérimentales

	AD %	AAD%	MD%
Oléate de Méthyle	4,42E-01	7,73E-01	1,08E+00
Palmitate de Méthyle	3,75E-01	3,86E-01	6,00E-01
Myristate d' Ethyle	8,52E-01	9,15E-01	1,79E+00

Cette approche permet de déterminer la vitesse du son des Alkyles Esters uniquement avec les propriétés critiques et le facteur acentrique de la substance cible avec une erreur moyenne absolue inférieure 2%. Toutefois il serait important d'apporter des modifications nécessaires pour vraiment tenir compte de la polarité de ces substances, même si pour le moment, aucune amélioration de la théorie des états correspondants ne fait l'unanimité pour les fluides polaires.

Conclusion

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet français NADIA-BIO (*New Advanced Diesel Injection Analysis for Bio fuels*) qui regroupe plusieurs sociétés industrielles dont leurs compétences sont reconnues dans les domaines de l'énergie et des transports (Total, Renault, PSA- Citroën, IFP-EN, Delphi,...) ainsi que des instituts de recherche comme le LFC-R. Il se situe dans le prolongement des activités antérieures de notre laboratoire qui a pour but d'étudier et de caractériser les fluides sur une large gamme de température et de pression. Dans ce cas précis, nous avons pour objectif d'étudier et de caractériser les biodiesels à travers leurs propriétés thermophysiques.

Tous les utilisateurs confrontés à la recherche de données thermophysiques se heurtent à la même difficulté, à savoir la rareté des informations bibliographiques disponibles dès lors qu'on s'écarte des corps ou espèces chimiques les plus courants ou des conditions proches de l'ambiante. Un besoin d'investigation expérimentale sur de très nombreux corps et mélanges, comme les biodiesels, est donc manifeste, notamment à haute pression (et à température élevées, mais aussi en basse température). Pour cela, outre les produits de NADIABIO, nous avons choisi des corps purs qui sont généralement utilisés pour la formulation des biodiesels et qui permettent de tenir en compte aussi bien des esters de méthyles ainsi que des éthyles esters d'acide gras.

Dans un premier temps, nous avons développé une technique expérimentale inédite visant à permettre la mesure sous très haute pression (jusqu'à 250 MPa) et à températures variables (263,15 à 423,15 K) de la vitesse du son. En effet, la mesure directe de la vitesse du son est une opération assez simple à mettre en œuvre, y compris sous haute pression et à haute température. Elle joue un rôle important dans la caractérisation des différents mélanges de biodiesels et des produits synthétiques étudiés durant cette thèse. A partir de ces valeurs qui sont d'une excellente précision, il est naturellement possible de remonter, grâce aux relations thermodynamiques, à un grand nombre de propriétés volumétriques comme les coefficients de compressibilité, connaissant quelques données expérimentales de la densité à pression atmosphérique. En outre, une technique expérimentale de mesure de la densité est utilisée. Ainsi, une série inédite d'informations thermophysiques relatives aux alkyles esters est désormais accessible.

Dans la perspective d'apporter des informations inexistantes à l'heure actuelle sur les biodiesels, les mesures de vitesse du son et de densité ont été complétées par une exploitation numérique en vue d'obtenir dans un premier temps les coefficients de compressibilité grâce à

une méthode itérative dénommée « predictor-corrector ». Elle fait intervenir des dérivées numériques en T et permet ainsi d'obtenir κ_s avec une excellente précision. De ces valeurs de κ_s on peut accéder facilement aux valeurs de κ_T . Dans un second temps, on a proposé une méthode prédictive basée sur une technique de contribution de groupes permettant d'estimer la compressibilité moléculaire. Par ce biais, il est possible d'estimer les propriétés thermophysiques aussi bien pour les EMHV que pour les EEHV pour lesquels aucune information n'est disponible. Cette approche permet de prédire les constantes de Wada et par conséquent la vitesse du son avec une excellente précision. Toutefois, cette technique reste limitée à la seule pression atmosphérique. Afin de développer une méthode de prédiction pour les pressions supérieures. La théorie des états correspondants a été choisie pour prédire les propriétés thermophysiques des fluides sous pression. Cette approche a permis de déterminer la vitesse du son des Alkyles Esters uniquement avec les propriétés critiques et le facteur acentrique de la substance cible avec une erreur moyenne absolue inférieure 2%.

Dans ce travail, nous avons pu rendre disponible pour les constructeurs de moteurs diesels et plus particulièrement pour les développeurs de systèmes d'injection, un grand nombre d'informations inédites relatives aux différents esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales nécessaires dans la formulation des biodiesels.

Cependant, la mise en place de modèles fiables permettant de prédire le comportement des différentes propriétés thermophysiques notamment celles des mélanges fournis par NADIABIO, mais aussi entre des corps purs, reste à ce jour une importante perspective de recherche.

Bibliographie

ALIX G.

Comparaison de concepts de moteur diesel en vue de leur hybridation : Bilan des émissions de CO₂ suivant l'usage en véhicule ; *Mémoire Thèse, ECOLE CENTRALE DE LYON, 2008*

Andrade ENC.

A theory of the viscosity of liquids. *Part I. Philos Mag 1934;17:497–511.294*

Aparicio C., Guignon B, Rodríguez-Antón L. M., Sanz P. D.

Determination of Rapeseed Methyl Ester oil Volumetric Properties In High Pressure (0.1 TO 350 MPa); *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 89 (2007) 1, 13–19*

Bauer H. J.

Physical acoustics; *1965, Academic pres, New York*

Baylaucq A, Comunas MJP, Boned C, Allal A, Fernandez J.

High pressure viscosity and density modelling of two polyethers and two dialkyl carbonates. *Fluid Phase Equilib 2002;199:249–63.*

Blitz J. M and Inst P.

Fundamentals of ultrasonics; *1967 London Butterworth*

Bobik

Thermodynamic quantities for liquid benzene-1. Sound velocities between 283 and 463 K and up to 62 MPa; *J. ChemThermodynamics*, 1978, 10, p.1137-1146

Boehman AL, Morris D, Szybist J.

The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing. *Energy Fuels* 2004; 18:1877–82.

Boudy F, Seers P.

Impact of physical properties of biodiesel on the injection process in a common-rail direct injection system. *Energy Convers Manage* 2009; 50:2905–12.

Boudy F, Seers P.

Impact of physical properties of biodiesel on the injection process in a common-rail direct injection system. *Energy Convers Manage* 2009; 50:2905–12.

Celikten I.

An experimental investigation of the effect of the injection pressure on engine performance and exhaust emission in indirect injection diesel engines. *Appl Therm Eng* 2003;23:2051–60.

Chora, zewski M, Dergal F, Sawaya T, Mokbel I.

Grolier JPE, Jose J. Thermophysical properties of Shell Normafluid V-oil 1404 (ISO 4113)

Cherng-Yuan Lin, Tsan-HuangHuang;

Cost–benefit evaluation of using biodiesel as an alternative fuel for fishing boats in Taiwan;
Marine Policy 36 (2012) 103–107

Comunas M. J. P., Bazile JP, Baylaucq A, Boned C. Density of diethyl adipate using a vibrating densimeter from 293.15 to 403.15 K and up to 140 MPa. densimeter calibration and measurements. *J Chem Eng Data* 2008;53:986–94.

Danielou L, Petitet J. P., Tequi C., Syfosse G.

Mesure de la vitesse du son sous pression dans les silicates liquides. Mises au point de la méthode sur un sel fondu ; *Bull. minéral*, 1983, 106, p.139-146.

Daridon JL, Lagrabette A, Lagourette B.

Speed of sound, density, and compressibilities of heavy synthetic cuts from ultrasonic measurements under pressure. *J Chem Thermodyn* 1998;30:607–23.

Daridon JL.

Mesure de la vitesse du son dans des fluides sous pression composés de constituants gazeux et liquides. *Acustica* 1994; 80:416–9.

Daridon JL, Lagourette B, Grolier JP.

Measure and exploitation of ultrasonic speed in n-hexane up to 150 MPa. *Int J Thermophys* 1998;19:145–60.

Dauge P, Baylaucq A, Marlin L, Boned C.

Development of an isobaric transfer viscometer operating up to 140 MPa. Application to methane + decane system; *J Chem Eng Data* 2001;46:823–30.

Davis LA, Gordon RB.

Compression of mercury at high pressure. *J Chem Phys* 1967;46:2650–60.

Del Grosso VA, Mader CW.

Speed of sound in pure water. *J Acoust Soc Am* 1972;52:1442.

Dzida M, Prusakiewicz P.

The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel. *Fuel* 2008; 87:1941–8.

Dutour S, Daridon JL, Lagourette B.

Pressure and temperature dependence of the speed of sound and related properties in normal octadecane and nonadecane. *Int J Thermophys* 2000;21:173–84.

Poitrat E.

Biocarburants ; *Technique de l'Ingénieur*, 2011, be8550 v2

Ertan Alptekin, Mustafa Canakci;

Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends; *Renewable Energy* 33 (2008) 2623–2630.

Estela- Uribe J. F., Trusler J. P. M.

Shape factor for the light hydrocarbons; *Fluid Phase Equilib.* **1998**, 150-151, p. 907-912

Freitas, S.; Paredes, M. L.; Daridon J.L.; Lima,A. S.; Coutinho, J. A. P.

Measurement and Prediction of the Speed of Sound of Biodiesel Fuels. *Fuel* **2012**, submitted for publication.

Fulcher GS.

Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Am Ceram Soc J* 1925; 8:339–55.

García M, Juan-Jose Alba, Alberto Gonzalo, Jose Luis Sanchez, and Jesus Arauzo

Comparison of Methods for Estimating Critical Properties of Alkyl Esters and Its Mixtures; *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 208–218.

Gerland C. W.

Physical acoustics; 1970, Academic pres, New York

Gerhard Knothe

Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition; *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 759–766

Gerhard Knothe

Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to improve Fuel Properties; *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1358–1364

Golobic R. D. and Gaspersic B.

A generalized equation of state for polar and non-polar fluids based on four-parameter corresponding states theorem; *Chem. Eng. Comm*, 1994, 130, p. 105-126

Goodwin R. D., Haynes W. M.

Thermophysical properties of propane 85 to 700K at pressures to 70 MPa; *NBS. Monorg.*, 1982, 170, p.1-249

Gouw T.H.; Vlugter J.C.

Physical properties of fatty acid methyl esters: IV Ultrasonic sound velocity. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1964, 41: 524–526.

Huber ML, Laesecke A, Xiang HW.

Viscosity correlations for minor constituent fluids in natural gas: n-octane, n-nonane and n-decane. *Fluid Phase Equilib* 2004;224:263–70.

Hayet Bennadji

Combustion des esters ethyliques d'huile végétale comme additif au pétrole ; *Mémoire de Thèse 2010, INPL*

Kell GS, Whalley E.

Reanalysis of the density of liquid water in the range 0–150°C and 0–1 kbar. *J Chem Phys* 1975;62:3496–503.

Lagourette, B.; Boned, C.; Saint-Guirons, H.; Xans, P.; Zhou, H.

Densimeter Calibration Method Versus Temperature and Pressure. *Meas. Sci. Technol.* 1992, 3, 699.

Lagrabette

Caractérisation acoustique de propriétés thermophysiques dans le domaine des hautes pressions ; *mémoire de thèse 1998, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France*

Leach J. W.

Molecular structure correlations for application of the theory of corresponding states to non-spherical pure fluids and mixtures; *Ph. D Dissertation, 1967, Rice University, USA.*

Leach J. W., Chaplear P. S., Leland T. W.

Use of molecular shape factor in vapor equilibrium calculations with the corresponding states principle; *AIChE J.* 1968, 14, p. 568-576.

Lee B. I. and Kesler M. G.

A generalized thermodynamic correlation based on the three parameters corresponding states; *AIChE J.*, 1975, 21(3), p. 510-527

Lopes J. C. A

Prediction of cloud points of biodiesel; *Mémoire de master 2008 CICECO, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.*

Lydersen A. L., GreenKorn R.A. Hougen O. A.

Generalized thermodynamic properties of pure fluids; *University of Wisconsin Engrg. Sta. Rept., 1955, 4.*

Makareviciene V, Janulis P.

Environnemental effect of rapeseed oil ester; *Renewable Energy, 28, 2003, 2395-2403*

Manuelli P.

NADIA project report; *2009.*

Magín Lapuerta, John R. Agudelo, Matthew Prorok,, André L. Boehman

Bulk Modulus of Compressibility of Diesel/Biodiesel/HVO Blends

Marrucho I. M. and Ely J. F.

Extending corresponding states for pure polar and non-polar fluids: an improved method for component shape factor prediction; *Fluid Phase Equilib., 1998, 150-151, p. 215-223.*

Marzena Dzida, Piotr Prusakiewicz;

The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel; *Fuel 87 (2008) 1941–1948.*

May J. E.

“Precise measurement of time delay”; *IRE Natl. Conv. Record, 6, 134, 1958*

Mc Skimin H. J

“Physical Acoustic-Principles and methods”; *Vol I, Part A, Ultrasonic method of measuring the mechanical properties of liquids and solids, Acad, Press New York, 1964*

Mentzer R. A., Greenkron R. A., Chao K. C.

The principle of corresponding states and prediction of gas-liquid separation factor and thermodynamic properties; *Separation Sci. Technol.* **1980**, *15 p. 1613-1678*

Mollerup J.

Thermodynamic properties of natural gas, petroleum gas and related mixtures: Part I. Mixed fluid densities; *Berichte Bensen-Gesellschaft Phys. Chem.* ,1977, *81, p. 1016-1020*

Muringer M. J. P. , Trappeniers N. J., Biswas S. N.

The effect of pressure on the velocity and density of toluene and n-heptane up to 2600 bar; *Phys. Chem. Liq.*, 1985, *14, p. 1273-296*

Nita , S. Geacai, O. Iulian; Measurements and correlations of physico-chemical properties to composition of pseudo-binary mixtures with biodiesel; *Renewable Energy* *36 (2011)* *3417e3423*

Ott L. S.; Huber M. L.; Bruno T. J. Density and Speed of Sound Measurements on Five Fatty Acid Methyl Esters at 83 kPa and Temperatures from (278.15 to 338.15) K. *J Chem Eng Data*, 2008, *53: 2412-2416.*

Outcalt Stephanie L.

Compressed-Liquid Density Measurements of Methyl Oleate and Methyl Linoleate; *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 4239–4243

Papadakis E. P

Ultrasonic attenuation and velocity in the free transformation products in steel, *J. appl. Phys.*, 35, 1474-14, 1964

Papadakis E. P

Ultrasonic attenuation phase velocity by the Pulse-Echo-Overlap method incorporation diffraction phase corrections”, *J. Acoust., Soc. Am* 42(5), 1045-1051, 1967

Park K., Sonntag R. E and Fotland P.

Generalized volumetric behaviour of refrigerants based on a new-four parameter corresponding states correlation; *Int. J. Energy Res.*, 1996, 20(9), p. 811-828

Pauly J, Daridon JL, Sansot JM, Coutinho JAP. The pressure effect on the wax formation in diesel fuel. *Fuel* 2003;82:595–601.

Payri R, Salvador FJ, Gimeno J, Bracho G. The effect of temperature and pressure on thermodynamic properties of diesel and biodiesel fuels. *Fuel* 2011;90:1172–80.

Perdomo A. F., Gil-Villegas A. ; Molecular thermodynamics of biodiesel fuel compounds; *Fluid Phase Equilibria* 293 (2010) 182–189

Petit J.P. Tufeu R. Le Neindre B.

Determination of thermodynamic properties of water from measurement of speed of sound in the temperature range 251.15-293.15 K and the pressure range 0.1 -350 MPa; *Int. J. Thermophysics.*, 4(1), 35-50, **1983**

Pitzer K. S., Lippman D. Z., Curl R. F., huggins C. M., Peterson D. E.

The volumetric and thermodynamic properties of fluids II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization; *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, p. 3433-3440

Plantier F.; Daridon J.L.; Lagourette B.; Boned C.

Isentropic thermophysical properties of pure n-paraffins as a function of temperature and chain length. *HT-H P*, 2000, 32: 305-310.

Pratas, M. J.; Freitas, S.; Oliveira, M. B.; Monteiro, S. C.; Lima, A. S.; Coutinho, J. A. P.
Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel. *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 2175–2180.

Queimada A. J, Coutinho J. A. P, Marrucho I. M., Daridon J. L.

Corresponding States Modeling of the Speed of Sound of Long-Chain Hydrocarbons;
International Journal of Thermophysics, Vol. 27, No. 4, July 2006

Rapport ADEME 2005 :

Caractérisation physico-chimique des particules Effi cacité des dispositifs de dépollution ;
ADEME Éditions, Paris, 2005

Riedel L

Eine neue universelle dampfdruckformel ; *Chem. Eng. Tech.*, 1954, 26, p. 83

Rodriguez Anton L.M., Aparicio C., Guignon B., Sanz P.D. ;

Volumetric properties at high pressure of waste oil methyl ester compared with diesel oil;
Fuel 87 (2008) 1934–1940

Rosenthal D., Tawfik W., Teja A. S.

Comparison of corresponding states methods with an without density dependent mixing rules;
Fluid Phase Equilib., 1987,p. 85-104.

Rowlinson J. S.

Trans. Faraday Soc. 1954, 50 p. 647

Takagi T

Ultrasonic velocity in aniline and cyclohexane under pressure and their thermodynamic properties, *Mem of faculty of IndArts Kyoto Tech. Univ. Sci and Tech*, 1976, 25, p. 51-56

Takagi T

Ultrasonic velocity in binary mixture under high pressure and their thermodynamic properties
II: binary mixture for Benzene-Toluene- and Benzene-o-xylene, *The review of physical chemistry of Japan*, 1978, 48(1), p. 17-26

Tat M. E. and Van Grepen J. H.

Mesurement of Biodiesel Speed of sound and its impact on Injection Timing; *Departement of Mechanical engineering; Iowa State University, Ames Iowa.*

Tamman G, Hesse W.

Die abh angigkeit der viscositat von der temperature bei unterkohlten flussigkeiten. *Z Anorg Allg Chem* 1926;156:245–57.

Teja A. S.

“A generalization of the corresponding states principle using two non-spherical reference fluids”; *Chem. Eng. J.*, 1981,21,p. 21-28

“Correlation of the critical properties of alkanes and alkanols”; *Fluid Phase Equilib.*, 1990, 56, p. 153-169.

TRC, Thermodynamic tables, *Texas A&M University, College Station; 1996.*

Van Bommel M.J.; Oonk H.A.J.; Van Miltenburg J.C.

Heat capacity measurements of 13 methyl esters of n-carboxylic acids from methyl octanoate to methyl icosanoate between 5 K and 350 K. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 1036-1042.

Van Der Walls J. D

Die continuiteit van des gas – en vloeistotoestand; *Ph. D. Dissertation, 1873, University of Leiden, Pays Bas*

Vogel H.

Das temperatur-abhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Phys Z* 1921; 22:645–6.

Wada Y.

On the relation between compressibility and molal volume of organic liquids *J. Phys. Soc. Japan* 1949, 4: 280-283.

Wang X, Huang Z, Zhang W, Kuti O, Nishida K.

Effects of ultra-high injection pressure and micro-hole nozzle on flame structure and soot formation of impinging diesel spray. *Appl Energy* 2011; 88:1620–8.

Wilding W. V., and Rowley R.I.

A four-parameter corresponding states method for prediction of thermodynamics properties of polar or non-polar fluids; *Int. J. Therm.* 1986, 7, p. 717-735

Wilson WD. Speed of sound in distilled water as a function of temperature and pressure. *J Acoust Soc Am* 1959;31:1067–72.

Wong D. S. H., Sandler S. I., Teja A. S.

Vapor liquid equilibrium calculation by use a generalized corresponding states principle 1. New mixing rules; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1984, 23, p.38-44

Wong D. S. H., Sandler S. I., Teja A. S.

Vapor liquid equilibrium calculation by use a generalized corresponding states principle 2. Comparison with other methods; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1984, 23, p.45-49

Wu G. Z. A. and Stiel L. I.

A generalized equation of state for thermodynamic properties of polar fluid; *AIChE J.*, 1985, 31, p. 1632-1644

Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q. ; Predicting the Physical properties of Biodiesel for Combustion Modeling; 2003, *American Society of Agricultural Engineers ISSN 0001-2351*

Zeberg-Mikkelsen C, Baylaucq A, Watson G, Boned C.

High pressure viscosity measurements for the binary system ethanol + toluene. *Int J Thermophys* 2005;26:1289–302.

Zhang W, Nishida K, Gao J, Miura D.

An experimental study on flat-wall impinging spray of microhole nozzles under ultra-high injection pressures. *J Automob Eng* 2008; 22:1731–41.