

REALISATION D'UN ENSEMBLE DESTINE A LA MESURE DE FAIBLES PRESSIONS DE VAPEUR (DOMAINE: 3–1000 Pa)

NADINE ALLEMAND, JACQUES JOSE et CHRISTIAN MICHOU-SAUCET

Laboratoire de Chimie Analytique I, Université de Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex (France)

(Reçu le 6 août 1985)

ABSTRACT

Equipment is described for measurement of low vapor pressure, P^0 , in the range: 3 Pa < P^0 < 1000 Pa; 50°C < t < 250°C. A possible error of 1% in P and $\pm 0.02^\circ\text{C}$ in T were estimated.

The inert gas-saturation method was used. The vapor pressure was determined by measuring the saturated vapor concentration in the inert gas using a gas chromatograph. The detector chromatograph was calibrated for the material studied. External calibration was chosen and a special syringe was designed and built for this purpose.

The apparatus was designed with the following features:

- (1) by adapting a sample injection valve the gas phase analysis is simple and very accurate;
- (2) the use of a differential pressure transducer permits accurate measurement of inert gas pressure.

The partial vapor pressure, P_i , was measured for several total pressures, P . The extrapolation to $P = 0$ of the plot $\log P_i$ vs. P gave the partial vapor pressure of pure substance. This method was derived from thermodynamic considerations (Poynting effect and non-ideality of gas phase).

RESUME

Les auteurs décrivent un dispositif permettant la mesure de faibles pressions de vapeur (dans le domaine 3–1000 Pa). La méthode consiste à entraîner les vapeurs du corps étudié par un gaz inerte. La tension de vapeur de celui-ci est déterminée en mesurant sa concentration par chromatographie. L'originalité du montage réside en la présence d'une boucle d'injection qui permet une analyse chromatographique très précise. Les résultats expérimentaux obtenus mettent en évidence l'influence de la correction de Poynting et de la non-idéalité de la phase vapeur. L'appareil a été testé sur le dodécane: l'extrapolation des résultats expérimentaux à une pression nulle de gaz entraîneur conduit à des valeurs en parfait accord avec les données de la littérature ou avec celles obtenues par les auteurs au moyen d'un isoténiscope.

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années notre laboratoire s'intéresse aux mesures de pressions de vapeur de corps purs ou de systèmes binaires par la méthode statique au moyen d'un isoténiscope.

Dans le cadre d'un contrat avec l'Institut Français du Pétrole (Physicochimie Appliquée et Analyse, Rueil-Malmaison) nous sommes convenus d'un programme de travail portant sur la mesure des tensions de vapeur d'hydrocarbures dont la condensation en carbone varie entre 10 et 20 (*n*-alcane et *n*-alkylbenzène). La tension de vapeur P^0 à mesurer se situe dans le domaine: $10^{-2} \leq P^0 \leq 10$ mm Hg, pour un intervalle de température de 50 à 250°C. De telles données sont pratiquement inexistantes dans la littérature en raison des difficultés expérimentales. Ces tensions de vapeur sont cependant nécessaires pour la modélisation des comportements des pétroles ou de coupes pétrolières. La première étape de ce travail a été consacrée à la mise au point d'un dispositif permettant de réaliser de telles mesures, les incertitudes étant de: $\pm 2 \times 10^{-2}$ °C sur la température; $\pm 1\%$ sur la tension de vapeur.

METHODES DE MESURE DES FAIBLES TENSIONS DE VAPEUR

Un grand nombre de méthodes sont utilisées pour la mesure des pressions de vapeur. D'excellents récapitulatifs sont donnés par Nesmeyanov [1], Weissberger [2], Hala et coll. [3] et Ambrose [4].

Dans le cas particulier de la mesure des faibles pressions de vapeur (< 100 Pa), trois types de méthodes sont généralement utilisées: les méthodes statiques; les méthodes par évaporation ou par effusion; les méthodes par saturation de gaz inerte (ou par entraînement).

Les méthodes ébulliométriques, largement employées pour les pressions plus fortes, ne peuvent être utilisées dans le domaine qui nous intéresse. En effet, elles ne permettent pas d'atteindre, dans les meilleurs cas, des pressions plus faibles que 200 Pa ($\sim 1,5$ mm Hg). A ces basses pressions, il devient très difficile de maintenir une ébullition régulière. De plus les risques de surchauffe sont toujours à craindre. Il en résulte que l'incertitude sur le résultat peut être très élevée.

Méthodes statiques

La phase condensée (liquide ou solide) est soigneusement dégazée, puis placée dans une enceinte préalablement vidée d'air, maintenue à une température constante. La pression de vapeur est mesurée lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. La méthode statique est bien connue dans notre laboratoire [5,6]. Malheureusement la conception même de notre isoténoscope nous interdit de dépasser des températures supérieures à 90°C. Connaissant bien les difficultés expérimentales liées à la présente méthode, nous avons provisoirement renoncé à mettre au point un tel appareil fonctionnant jusqu'à 250°C.

De Kruif et coll. [7] ont utilisé la méthode statique pour mesurer la tension de vapeur du naphthalène.

Méthodes par évaporation

Il est possible de mesurer des pressions de l'ordre du Pascal en déterminant: soit la vitesse d'évaporation d'une substance; soit la vitesse d'effusion de la substance à travers un orifice.

La méthode basée sur la vitesse d'évaporation nécessite la connaissance exacte de la surface de la substance qui s'évapore. Elle est peu utilisée sauf pour la détermination de la pression de vapeur des métaux. La limite de détection de cette méthode, dite de Langmuir [8] est très faible, on peut descendre jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-5} Pa.

La méthode d'effusion a été largement développée par Knudsen [9]: il ne mesure plus directement le taux d'évaporation, mais le taux auquel la substance effuse à travers un orifice. C'est la surface de cet orifice qui doit être connue et non celle de la substance.

Certains auteurs déduisent la pression en mesurant, au moyen d'un fil de torsion, la force de recul exercée sur la cellule par les molécules en cours d'effusion. C'est le cas de De Kruif et Van Ginkel [10] qui combinent la méthode précédente à la mesure directe de la perte de masse de la cellule (au moyen d'un dispositif du type "thermobalance"). Ils atteignent des pressions de 10^{-3} Pa.

Malaspina et coll. [11] allient une cellule d'effusion et un microcalorimètre de type Calvet. Ils obtiennent la pression de vapeur par mesure de la perte de masse et la variation d'enthalpie de vaporisation par microcalorimétrie. Cette dernière peut être comparée à celle calculée à partir des pressions de vapeur. Le domaine de pressions étudié s'étend de 10^{-1} à 4,00 Pa.

La méthode par effusion présente cependant de nombreuses difficultés:

(1) D'ordre théorique d'une part: le processus cinétique qui intervient est mal connu, car très complexe. La grandeur de la cellule, la finesse des trous, leur géométrie, influencent le taux d'effusion. Quelques auteurs ont discuté ces points [12–14] sans apporter de bonnes solutions.

(2) D'ordre expérimental d'autre part: ces appareils nécessitent un étalonnage. De plus il existe une incertitude sur le taux d'effusion, liée à la difficulté de connaître le temps à partir duquel commence et finit l'effusion.

Méthodes par saturation

Dans cette méthode la substance à étudier s'évapore dans une enceinte, les vapeurs étant entraînées par un gaz inerte. La pression de vapeur est obtenue après détermination de la concentration de la vapeur dans le gaz inerte saturé. Cette méthode est très employée et elle est particulièrement recommandée pour la mesure des faibles pressions de vapeur inférieures à 200 Pa.

Des méthodes très diverses sont utilisées pour mesurer la concentration des vapeurs dans le gaz inerte, on peut citer brièvement:

(1) l'augmentation de la masse d'un piège [15]

(2) l'analyse spectrophotométrique des produits piégés [16]

(3) l'analyse par infrarouge du CO_2 issu de la combustion du produit entraîné [17,18]

(4) l'analyse chromatographique du gaz inerte saturé [19,20].

Cette dernière technique a été tout particulièrement développée par Kobayashi et Carruth [20]. Ces auteurs ont mesuré la tension de vapeur des *n*-alcane de C_2 à C_{10} , dans le domaine 1–4000 Pa pour des températures comprises entre 90 et 300 K. L'excellente concordance des résultats de ces auteurs avec les autres valeurs de la littérature nous a conduit à adopter le principe du dispositif à saturation.

PRINCIPE ET AVANTAGES DE NOTRE APPAREIL

Nous avons mis au point un dispositif à saturation dont la forme actuelle est représentée sur la Fig. 1. Le gaz entraîneur est l'azote sec et exempt d'oxygène, sa pression est mesurée au moyen d'un capteur (b). Après passage dans le saturateur, l'azote chargé en hydrocarbure balaie une boucle d'échantillonnage (l) permettant l'injection d'un volume connu du mélange gazeux dans le chromatographe. La surface du pic d'hydrocarbure est mesurée par un intégrateur (Spectraphysics 4100). L'étalonnage est réalisé par simple injection à la seringue d'une solution de concentration connue en hydrocarbure. La pression de vapeur est mesurée pour plusieurs pressions d'azote P_{N_2} , l'extrapolation de la courbe $\ln P_i = f(P_{\text{N}_2})$ à $P_{\text{N}_2} = 0$ donne la pression de vapeur P_i^0 . Le débit d'azote est maintenu constant par un régulateur (k) placé à la sortie du gaz entraîneur.

L'utilisation d'une boucle dont nous avons déterminé le volume par étalonnage au mercure, constitue l'originalité de ce montage.

En effet les différents auteurs mesurent le volume de gaz écoulé à partir du débit et du temps d'échantillonnage. Cependant il est très difficile de maintenir un débit très faible ($\sim 3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) à une valeur rigoureusement constante, il en résulte une incertitude assez élevée sur le résultat de l'analyse. Les principaux avantages liés à la présence de la boucle d'injection sont les suivants: amélioration de la précision des résultats; possibilité de faire varier la pression du gaz inerte entraîneur sans modifier la réponse du chromatographe.

L'analyse de la vapeur entraînée repose sur un processus de séparation et non sur une méthode globale. Il nous est ainsi possible de mettre en évidence la présence éventuelle d'impuretés ou de produits de dégradation. La présence de tels produits ne peut pas être détectée dans le cas de méthodes non spécifiques telles que la pesée [15] ou dans le cas de méthodes d'analyse sans séparation préalable (analyse en continu de la phase gazeuse par IR [17] ou par ionisation de flamme [20]).

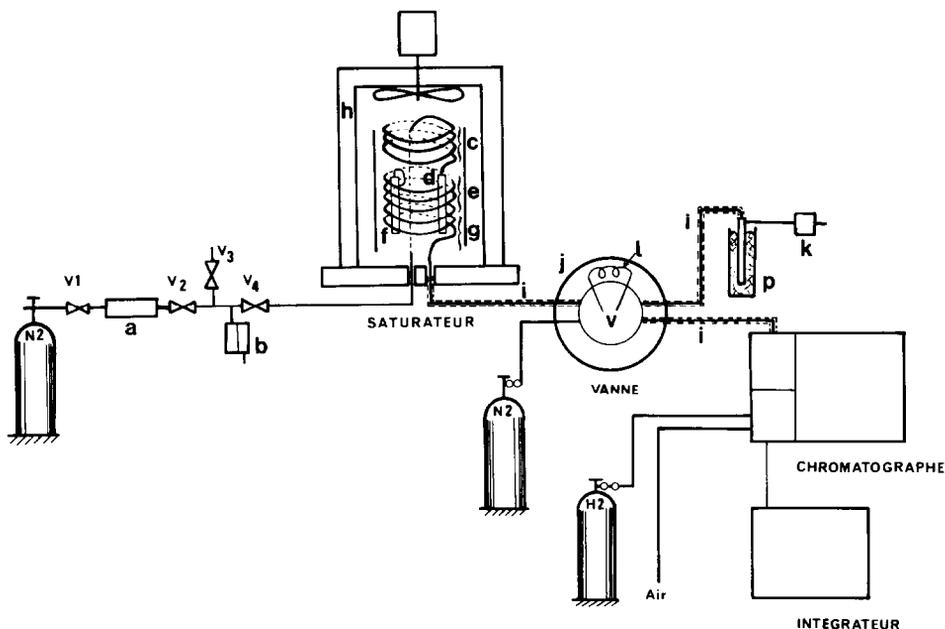


Fig. 1. Dispositif à saturation. N_2 Azote U; V_1 , V_2 , V_3 , V_4 vannes "HOKE 3252.G4S". Lorsque l'azote circule dans le dispositif, V_1 , V_2 , V_4 sont ouvertes, V_3 est fermée; (a) cartouche remplie d'Oxysorb (gel de silice imprégné de trioxyde de chrome) et de tamis moléculaire. Concentration à la sortie du piège: $O_2 < 0,1$ ppm, $H_2O_{vap} < 0,5$ ppm; (b) capteur de pression différentielle à variation d'inductance mutuelle: Valydine DP 15 TL; (c) colonne de préchauffage en cuivre: diamètre extérieur = 6 mm, longueur = 1 m; remplissage: grenaille d'aluminium; (d) barboteur en acier inoxydable: diamètre extérieur = 10 mm, hauteur = 100 mm, contenance = 2 ml; (e) colonne de saturation: diamètre extérieur = 6 mm, longueur = 1 m, support = "Gas Chrom"; granulométrie = 45–60 Mesh; (f) piège en acier inoxydable: diamètre extérieur = 6 mm; hauteur = 100 mm; (g) "serpentin de sécurité", colonne vide: diamètre extérieur = 3,2 mm, longueur = 1 m; (h) enceinte thermorégulée, voir détail Fig. 2; (i) tubes chauffés et calorifugés: diamètre extérieur = 3 mm; (j) enceinte chauffée et calorifugée; (l) boucle d'échantillonnage en acier inoxydable: volume = 1,765 cm^3 à température ambiante; (v) vanne "Valco Instruments": $t_{max} = 300^\circ C$, $P_{max} = 21$ bars; (p) piège; (k) régulateur de débit "Brooks 8744" et évacuation à l'atmosphère; chromatographe "IGC 120 FL" INTERSMAT: colonne: diamètre extérieur = 6,35 mm, longueur = 1 m; support: "Gaz Chrom" 80–100 Mesh, phase stationnaire = silicone SE.GE 30 taux d'imprégnation 10%; détecteur à ionisation de flamme; intégrateur Spectra Physics SP 4100.

DESCRIPTION DU DISPOSITIF

Le saturateur

A sa sortie, l'azote entraîné doit être complètement saturé en hydrocarbure. Tout entraînement de gouttelettes d'hydrocarbure est évidemment prohibé. Placé dans un four à brassage d'air, le saturateur doit avoir un encombrement minimum afin de limiter les gradients de température.

Ces conditions nous ont conduit à réaliser un saturateur constitué des cinq parties suivantes (Fig. 1).

Une colonne de cuivre (c) remplie de grenaille d'aluminium. Elle permet le préchauffage de l'azote à la température de travail.

Un barboteur (d) permettant la présaturation de l'azote. L'appareil est périodiquement rechargé en hydrocarbure surtout lorsque la pression mesurée est élevée (afin d'éviter l'épuisement de la colonne de saturation).

Une colonne de saturation (e) remplie de support inerte sur lequel est déposé l'hydrocarbure. Son imprégnation est réalisée traditionnellement: dissolution de l'hydrocarbure dans un solvant léger (pentane); ajout du support et repos du mélange pendant 30 min; évaporation lente du solvant sous vide. Le taux d'imprégnation est de 30%.

Un piège (f) qui évite l'entraînement accidentel de gouttelettes d'hydrocarbure dans les canalisations. Il est constitué comme le barboteur mais n'est pas chargé en hydrocarbure.

Une colonne vide (g) qui évite la transmission de chaleur entre le barboteur et la canalisation surchauffée conduisant le mélange gazeux N_2 + vapeur d'hydrocarbure vers la vanne.

Les colonnes sont enroulées en spirale et l'ensemble est placé dans le four thermorégulé (h).

Four et système de régulation de température

Le four

Le domaine de température à étudier est compris entre 40°C et 250°C. Nous avons mis au point un four à brassage d'air (Fig. 2).

La carcasse est réalisée en acier inoxydable. Elle est constituée de deux cylindres concentriques séparés par une couche de laine de verre (g), reposant sur un support en amiante (j). Le brassage de l'air est assuré par 2 hélices superposées (b) tournant à 3000 tours/min. Le cylindre (c) canalise le flux gazeux et permet une circulation de l'air comme indiqué sur la Fig. 2. Le chauffage est assuré par une résistance (f) constituée par un fil "nu", tendu sur des supports isolants (e) fixés sur le cylindre (c) (Fig. 2b). Ce dernier est recouvert d'une couche d'amiante afin d'éviter tout contact accidentel entre le fil chauffant et la masse. Les cinq thermocouples de régulation (h) sont répartis régulièrement sur la circonférence du four, au voisinage immédiat de l'hélice inférieure. Le dispositif à saturation est fixé sur le socle (j) indépendant de l'ensemble précédemment décrit, maintenu à la même température que le four (à $\pm 1^\circ\text{C}$) par un simple chauffage auxiliaire.

Système de régulation

La régulation de température permet de maintenir l'enceinte à une température t_c dite de consigne. Nous avons cherché à mettre au point une régulation performante.

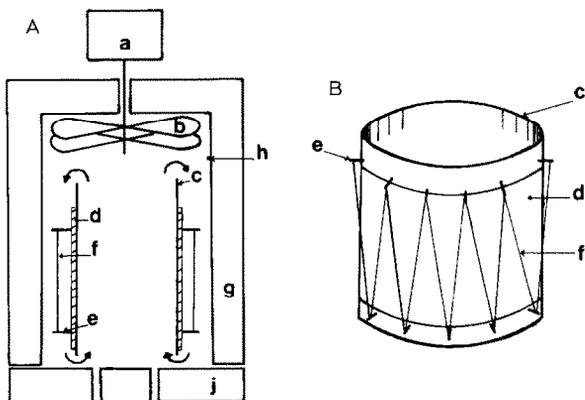


Fig. 2. Four à brassage d'air. (a) Moteur Leroy Somer Asynchrone (300 tours/min) triphasé puissance 90 W; (b) hélices superposées à 4 pales; (c) cylindre en acier inoxydable (diamètre, 15 cm; hauteur, 20 cm); (d) bande d'amiante épaisseur 3 mm; (e) tiges isolantes (porcelaine); (f) fil résistant de 11 Ω ; (g) enceinte: hauteur totale = 35 cm, diamètre extérieur = 25 cm, épaisseur des parois = 5 cm, remplissage = laine de verre; (h) thermocouple; (j) socle en amiante.

Principe. Nous avons réalisé une régulation de température à action PID (Fig. 3). Le réglage de la température de travail est effectué en opposant une DDP ajustable à la FEM délivrée par les cinq thermocouples de régulation.

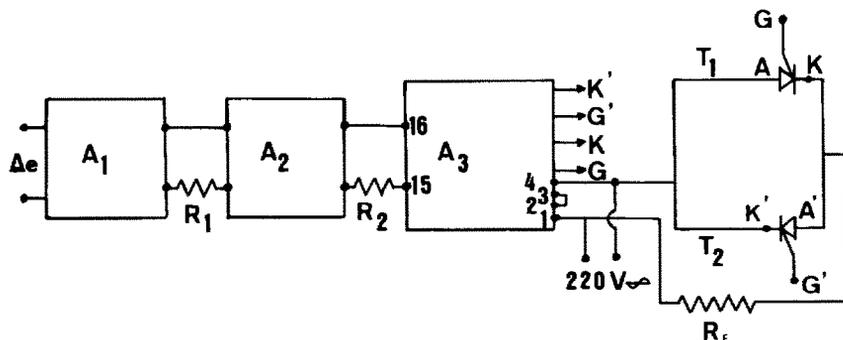


Fig. 3. Dispositif de régulation. (Δe) Signal d'erreur; (A_1) détecteur de zéro "Keithley 155" utilisé sur la gamme $\pm 100 \mu V$, tension de sortie $\pm 1,5 V$; (A_2) régulateur PID: courant d'entrée = 0-50 mA, tension d'entrée = 0-3 V, courant de sortie = 0-5 mA sur une résistance de charge de 1 k Ω , tension de sortie = 0-5 V; caractéristique de la réponse: bande proportionnelle = 2 à 200%, constante d'action intégrale = 0,004-20 min, constante d'action dérivée = 0-3,3 min; (A_3) amplificateur magnétique type DMTS (Jeumont Schneider); (T_1 , T_2) thyristor TY 4010 (400 V; 10 A); (R_1) résistance couche métallique = 270 Ω ; (R_2) résistance métallique = 27 k Ω ; (R_f) résistance de chauffage du four = 11 Ω (R_2 a une valeur telle que l'intensité maximale de chauffage est de 8 A).

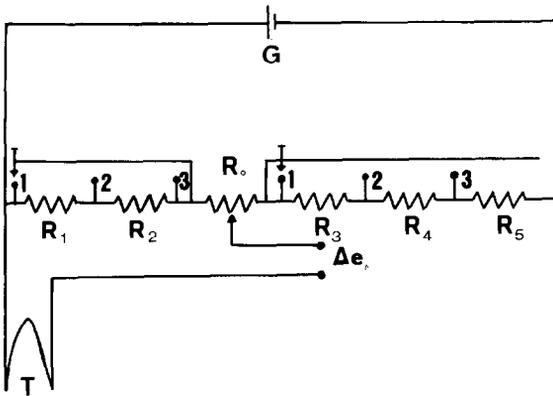


Fig. 4. Réglage de la température. (G) Batterie Ni-Cd 1,2 V, 0,6 Ah; (Δe) signal d'erreur; (T) thermocouples cuivre-constantan montés en série (soudures froides placées dans la glace fondante); (R_0) potentiomètre 10 tours de 1 k Ω ; résistance couche métallique 1% de 0,86 k Ω (R_1), 0,86 k Ω (R_2), 1% de 8,9 k Ω (R_3), 1% de 5,7 k Ω (R_4), 1% de 4,0 k Ω (R_5). Position du contacteur: (1) gamme 0°C $\leq t \leq 100^\circ\text{C}$; (2) gamme 100°C $\leq t \leq 200^\circ\text{C}$; (3) gamme 200°C $\leq t \leq 300^\circ\text{C}$.

Le signal d'erreur Δe qui en résulte est amplifié au moyen d'un détecteur de zéro "Keithley" (A1) dont la tension de sortie commande le régulateur PID (A2). Le courant issu de ce dernier est envoyé dans un circuit de puissance constitué par un amplificateur magnétique (A3) déclenchant deux thyristors avec un retard de phase variable (T_1 , T_2).

Dispositif de réglage de la température de travail (Fig. 4)

Un potentiomètre "10 tours" permet un réglage "fin" de la température, dans trois gammes comprises entre l'ambiante et 300°C.

Réglage des actions du régulateur PID (proportionnel, intégral, dérivé)

Un réglage correct des actions a été obtenu en utilisant la méthode du gain critique de Ziegler et Nichols relatée dans la ref. 21.

Le dispositif permet une régulation de la température t du four à $\pm 0,02^\circ\text{C}$ pour $40 \leq t \leq 100^\circ\text{C}$ et $\pm 0,05^\circ\text{C}$ pour $100 \leq t \leq 250^\circ\text{C}$ pendant quelques heures.

L'homogénéité des températures dans l'espace utile a été contrôlée: l'écart moyen est de $\pm 0,02^\circ\text{C}$ quelle que soit la température de travail.

Canalisations et vanne d'injection (Fig. 1)

Les canalisations sont surchauffées pour éviter tout risque de condensation. Le fil résistant utilisé est du fil de thermocouple chromel-alumel, avec gaine en laine de verre isolante. Ce dispositif nous permet d'atteindre des températures de 250°C sans risque de détérioration du fil chauffant. L'isolation thermique est réalisée par de la bande d'amiante.

La vanne (v): il s'agit d'une vanne "Valco Instruments" à 6 voies et à volume mort nul pouvant supporter une pression de 21 bars et une température maximale de 300°C. Le bon fonctionnement de cet élément est évidemment capital. Nous avons été confrontés, au cours des premiers essais avec un autre type de vanne, à l'apparition de pics chromatographiques dissymétriques, présentant une nette trainée. Les résultats expérimentaux étaient dispersés et entachés d'une erreur par excès de 5 à 10%. Les trainées étant dues, en général, à des phénomènes d'adsorption, nous avons constaté que ceux-ci provenaient de la présence dans la vanne utilisée, de joints d'étanchéité en téflon graphité.

La vanne est munie d'une boucle en acier inoxydable dont nous avons déterminé le volume à température ambiante (par pesée de la boucle, avant et après remplissage au mercure). La vanne munie de sa boucle est placée dans une enceinte en cuivre (j) remplie de limaille de cuivre.

La puissance du chauffage des canalisations et de l'enceinte précédente est réglée par des alternostats.

Le chromatographe à ionisation de flamme

Dans notre cas, le problème de chromatographie est très simple: il suffit de bien séparer les pics d'hydrocarbure et de benzène (utilisé comme solvant) lors des étalonnages à la seringue.

Initialement nous avons utilisé un chromatographe à catharomètre. Le manque de sensibilité nous a conduit à le remplacer par un chromatographe Intersmat IGC 120 FL équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Ce dernier nous a donné entière satisfaction.

L'étalonnage

L'étalonnage de la surface des pics est un point très délicat. Nous réalisons un étalonnage externe par injection d'une solution de concentration connue en hydrocarbure dans le benzène. La plupart des seringues habituellement disponibles ne permettent pas, dans les meilleures conditions, d'injecter des volumes avec une reproductibilité supérieure à 5%. Afin d'améliorer cette dernière, nous avons modifié une seringue commerciale (Fig. 7). La reproductibilité des injections a été portée à 0,3% et la précision du volume injecté à 0,5%.

CONTROLE DES DIVERS PARAMETRES

Mesure des températures

Les températures des divers éléments de l'appareil sont mesurées par des thermocouples cuivre-constantan. Nous réalisons les soudures par brasure à

l'argent. La soudure de référence est maintenue à la température de la glace fondante 273,15 K. Nous avons étalonné ces thermocouples par rapport à un thermomètre à résistance de platine (Leeds & Nordthrup 1522202). La FEM des thermocouples a été lissée par une équation du 3ème degré de la température ($^{\circ}\text{C}$) utilisée par la suite pour connaître la température du four. Dans la gamme 40–250 $^{\circ}\text{C}$, l'écart moyen ($t_{\text{réelle}} - t_{\text{calculée}}$) est inférieur à 0,02 $^{\circ}\text{C}$, il est donc compatible avec la précision de la mesure de la FEM du thermocouple: $\pm 1 \mu\text{V}$ (soit $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$).

Mesure de la pression d'azote et de la perte de charge dans l'appareil

La pression d'azote est mesurée à l'entrée du saturateur par un capteur à variation d'inductance mutuelle (Valydine modèle DP 15 TL). Nous avons choisi ce capteur pour ses qualités de fiabilité et de linéarité.

L'essai de ce dernier a été réalisé en deux temps:

(1) Etalonnage du signal délivré par le capteur au moyen d'un autoclave dans lequel on réalise l'équilibre: $\text{NH}_{3(\text{liq})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{vap})}$ (Fig. 5). Connaissant la température à laquelle on établit l'équilibre (comprise entre 0 et 20 $^{\circ}\text{C}$) on en déduit la pression.

(2) Comparaison de la pression mesurée par le capteur précédemment étalonné, avec la tension de vapeur théorique du CO_2 contenu dans un autoclave: l'écart relatif entre la pression expérimentale et la valeur théorique est de $8 \times 10^{-2}\%$ au maximum (pour des températures d'équilibres comprises entre 0 et 28 $^{\circ}\text{C}$).

L'excellente linéarité du capteur nous a conduit par la suite à n'utiliser qu'un seul point d'étalonnage facile à réaliser ($\text{NH}_{3(\text{liq})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{vap})}$) à 0 $^{\circ}\text{C}$.

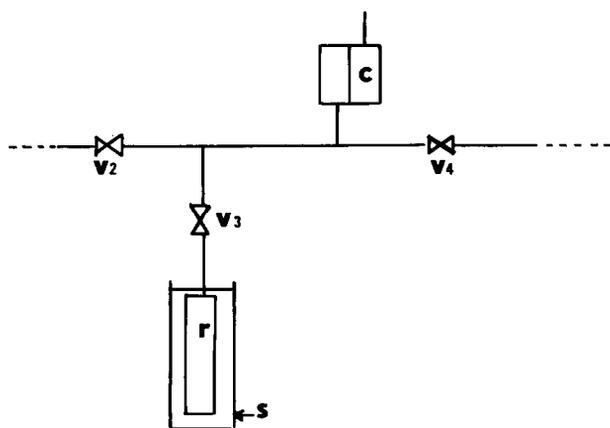


Fig. 5. Montage réalisé pour étalonner le capteur. (V_2 , V_3 , V_4) Vannes (HOKE 3252.G4S); (C) capteur de pression; (r) autoclave de volume 80 cm^3 (PROLABO); (S) vase Dewar contenant de la glace fondante.

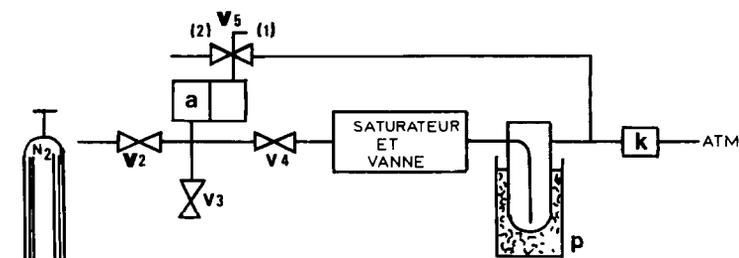


Fig. 6. Montage réalisé pour évaluer les pertes de charge dans le circuit de saturation. (V_2 , V_3 , V_4) Vannes d'isolement (HOKE 3252.G4S); (a) capteur (Valydine DP 15 TL); (V_5) commutateur: en position (1) mesure de $\Delta P = P_e - P_s$, en position (2) mesure de $P_{\text{relatif}} = P_e - P_{\text{atm}}$ (P_e = pression d'entrée, P_s = pression de sortie); (p) piège à glace; (k) régulateur de débit.

Un contrôle régulier du capteur est possible, sans démontage de ce dernier. (Cette opération pourrait conduire à des contraintes mécaniques préjudiciables à la reproductibilité des mesures).

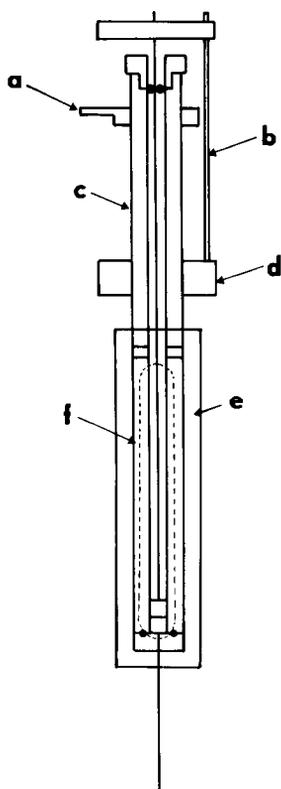


Fig. 7. Schéma de la seringue: (a) butée; (b) tige dont la longueur fixe le volume à injecter (3 tiges montées à 120°); (c) corps métallique; (d) butée; (e) tube laiton muni de deux lumières; (f) corps en verre.

Le calcul de la pression d'hydrocarbure nous a imposé de faire varier la pression de l'azote de saturation. Le débit du gaz entraîneur n'étant pas rigoureusement constant, il peut en résulter une incertitude sur la pression d'azote par suite des pertes de charge dans l'appareil. Cette perte de charge ΔP a été mesurée pour différents débits en utilisant le capteur en mode différentiel entre l'entrée et la sortie de l'appareil. A cet effet, il suffit de relier la branche de référence du capteur à la sortie du piège (Fig. 6): la perte de charge passe de 4×10^{-3} à 4×10^{-2} bar lorsque le débit passe de 2 à $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (pour une pression d'entrée de 3,5 bar).

Choix du débit de gaz entraîneur

Le débit que l'on fixe grâce au régulateur doit permettre la saturation complète du gaz inerte en hydrocarbure. Nous avons étudié l'influence du débit sur la pression de vapeur expérimentale: celui-ci est sans influence sur le résultat tant qu'il est inférieur à $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Pour un débit plus grand, le temps de séjour de l'azote dans le saturateur est trop court et ne permet pas la saturation totale. Nous travaillons en général avec un débit de $3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ et un temps de balayage de la boucle de 5 min. Nous avons, dans ces conditions, une très bonne reproductibilité de la surface du pic d'hydrocarbure: sur une série de 10 essais consécutifs, pour une surface moyenne d'environ 18000 (unités arbitraires) l'écart-type est seulement de 25 unités.

PRINCIPE DU CALCUL DE LA TENSION DE VAPEUR DE L'HYDROCARBURE (P_i^0)

Ayant contrôlé la parfaite linéarité de la réponse du détecteur à ionisation de flamme, le nombre de moles d'hydrocarbure ($n_{i(\text{exp})}$) contenues dans la boucle d'injection est donné par la relation

$$n_{i(\text{exp})} = n_{i(\text{et})} \frac{A_{\text{exp}}}{A_{\text{et}}} \quad (1)$$

où n_i = nombre de moles d'hydrocarbure pour l'étalonnage, A_{et} = surface du pic de l'étalonnage, A_{exp} = surface du pic de l'échantillon mesuré. La pression "partielle" en hydrocarbure (P_i) étant très faible, on peut appliquer la loi des gaz parfaits au volume gazeux dans la boucle d'injection

$$P_i = \frac{n_{i(\text{exp})} RT_v}{V_v} \quad (2)$$

où T_v = température de la boucle, V_v = volume de la boucle.

La température du saturateur étant constante, pour différentes valeurs de la pression d'azote (P_{N_2}), nous mesurons la "pression partielle" en hydrocarbure P_i du mélange gazeux issu du saturateur. L'extrapolation de la

fonction $\ln P_i = f(P_{N_2})$ à $P_{N_2} = 0$ conduit à la tension de vapeur P_i^0 de l'hydrocarbure.

ETUDE THEORIQUE

Influence de la non idéalité de la phase vapeur et de la correction de Poynting.

La condition thermodynamique de l'équilibre du composant i (hydrocarbure) entre la phase liquide (l) et la phase vapeur (v) s'exprime par l'égalité des fugacités

$$f_i^l = f_i^v \quad (3)$$

Le développement thermodynamique a déjà été étudié par Kobayashi et Carruth [20]. Les relations deviennent simples sous réserve des deux hypothèses suivantes:

(1) $x_i \approx 1$: l'azote est insoluble dans l'hydrocarbure. En effet une étude de la solubilité de l'azote dans l'hexadécane [22] montre que x_{N_2} à 463 K et sous 20 atm n'est que de 0,033. Il est raisonnable de penser que la solubilité de l'azote à plus basse pression est tout à fait négligeable.

(2) $y_i \approx 0$: car l'hydrocarbure est très peu volatil.

En utilisant l'équation d'état du viriel et les règles de mélange habituelles, compte tenu des deux hypothèses précédentes, Kobayashi a montré que la condition (3) conduit à

$$RT \ln \frac{Py_i}{P_i^0} = V_i^l (P - P_i^0) + B_{ii} P_i^0 + (B_{ll} - 2B_{li}) P + \frac{(C_{iii} - B_{ii}^2)(P_i^0)^2}{2RT} \quad (4)$$

Comme $P \gg P_i^0$ on obtient la relation

$$\ln \frac{Py_i}{P_i^0} = \frac{V_i^l + B_{ll} - 2B_{li}}{RT} P \quad (5)$$

En remarquant que le terme Py_i est encore la "pression partielle" en hydrocarbure P_i (obtenue expérimentalement selon la relation 2), nous pouvons écrire la relation précédente sous la forme

$$\ln P_i = \ln P_i^0 + \frac{V_i^l + B_{ll} - 2B_{li}}{RT} P \quad (6)$$

La relation (6) exprime l'augmentation de la pression de vapeur liée à la pression totale supérieure à la pression saturante (correction de Poynting) et à la non idéalité de la phase gazeuse (présence des coefficients du viriel B_{ll} et B_{li}).

CONTROLE DU FONCTIONNEMENT DU DISPOSITIF

Les quelques données déjà publiées, relatives aux faibles tensions de vapeur d'hydrocarbures "lourds" ne sont pas très sûres. Nous avons préféré tester notre appareil en comparant les résultats expérimentaux obtenus par saturation à ceux obtenus avec l'isoténiscope. Pour des tensions de vapeur supérieures à 10 mm Hg on peut comparer les résultats à ceux publiés dans les tables API [23]. Les contraintes technologiques liées à l'utilisation de notre isoténiscope nous ont conduit à étudier une gamme limitée de températures (t^0) et de pression (P^0): $30^\circ\text{C} \leq t \leq 115^\circ\text{C}$; $0,2 \text{ mm Hg} \leq P^0 \leq 30 \text{ mm Hg}$.

L'hydrocarbure convenant le mieux pour cette étude est le dodécane. Le Tableau 1 donne les résultats expérimentaux: on peut constater une excellente cohérence entre les mesures à l'isoténiscope et celles obtenues par saturation. De même leur comparaison avec les valeurs publiées par API [23] pour $P^0 \geq 10 \text{ mm Hg}$ montre la très bonne concordance des résultats. On peut remarquer que l'extrapolation des valeurs de API vers les faibles tensions de vapeur au moyen de l'équation d'Antoine conduit à des résultats trop faibles. Il en est de même pour l'extrapolation vers les "fortes" pressions de nos mesures avec l'isoténiscope.

TABLEAU 1

Pression de vapeur du dodécane ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) origine: Fluka (puriss), pureté 99,5% contrôlée par CPG

t ($^\circ\text{C}$)	P_{exp}^0 (mm Hg)	$P_{(1)}^0$ (mm Hg)	$P_{(2)}^0$ (mm Hg)
28,95	0,185	0,183	0,166
40,29	0,452	0,448	0,415
50,00	0,891	0,898	0,845
69,23	3,07	3,02	2,94
78,83	5,19	5,18	5,12
99,87	15,10	14,79	15,10
116,51	31,94	30,48	31,87

P_{exp}^0 = tension de vapeur expérimentale de l'hydrocarbure

$P_{(1)}^0$ = valeurs calculées selon les résultats obtenus avec l'isoténiscope

$$\log P_{(1)}^0 \text{ (mm Hg)} = 6,713681 - \frac{1536,012}{t(^{\circ}\text{C}) + 188,177} \quad (25^{\circ}\text{C} \leq t \leq 80^{\circ}\text{C})$$

$P_{(2)}^0$ = valeurs calculée selon API [23]

$$\log P_{(2)}^0 \text{ (mm Hg)} = 6,99795 - \frac{1639,27}{t(^{\circ}\text{C}) + 181,835} \quad (90^{\circ}\text{C} \leq t \leq 180^{\circ}\text{C})$$

Remarque: la mesure à la température de $28,95^{\circ}\text{C}$ a été réalisée en plaçant le saturateur dans un bain d'eau.

TABLEAU 2

Tension de vapeur du $C_{12}H_{26}$ en fonction de la pression d'azote aux températures suivantes: 69,23°C; 78,83°C; 99,87°C; 116,51°C. Nous donnons pour chaque température, les coefficients de l'équation: $\ln P_i = aP_{N_2} + b$ [15], ainsi que le coefficient de corrélation

$T(^{\circ}C) = 69,23^{\circ}C$	78,83	99,87	116,51				
$\rho = 0,9994$	0,998	0,9998	0,9997				
$a \text{ (atm}^{-1}\text{)} = 0,0267$	0,0243	0,0185	0,0143				
$b = 1,122$	1,647	2,715	3,46				
$P_{C_{12}H_{26}}^0 \text{ (mm Hg)} = 3,07$	5,19	15,10	31,94				
P_{N_2} (atm)	$P_{C_{12}}$ (mm Hg)	P_{N_2} (atm)	$P_{C_{12}}$ (mm Hg)	P_{N_2} (atm)	$P_{C_{12}}$ (mm Hg)	P_{N_2} (atm)	$P_{C_{12}}$ (mm Hg)
1,15	3,15	1,18	5,32	1,21	15,46	1,19	32,54
2,07	3,25	1,98	5,44	2,22	15,72	2,02	33,04
3,06	3,33	3,01	5,60	4,67	16,50	3,09	36,62
4,11	3,45	4,17	5,78	5,99	16,87	4,01	34,17
6,96	3,70	5,14	5,90	7,78	17,45	5,10	34,70
8,32	3,82	6,24	6,06			6,97	35,89
		7,54	6,20			8,50	36,56
		8,95	6,45				

INFLUENCE DE LA PRESSION DE GAZ INERTE

Le chromatographe à catharomètre utilisé dans un premier temps pour effectuer la présente étude étant peu sensible, l'influence de la pression de gaz entraîneur n'a pu être mise en évidence que pour des tensions de vapeur au moins égales à 3 mm Hg. Par la suite l'utilisation d'un chromatographe à ionisation de flamme nous a permis de constater le même phénomène pour des pressions bien plus faibles (publication à paraître).

Le Tableau 2 donne les résultats relatifs au dodécane. On peut constater que la non prise en compte du phénomène conduirait à surestimer la tension de vapeur P^0 (puisque la pression d'azote entraîneur doit être au moins légèrement supérieure à la pression atmosphérique).

On peut signaler enfin que dans la gamme de températures 70–115°C la pente a (Tableau 2) diminue lorsque la température augmente.

CONCLUSION

L'appareil à saturation que nous avons conçu est original par la présence d'une boucle d'échantillonnage. De plus, la mise au point d'une seringue d'injection nous a permis un étalonnage externe très précis de la réponse du chromatographe. Ces deux améliorations autorisent une analyse précise de la concentration en hydrocarbure dans le gaz entraîneur.

Nous avons montré que le dispositif à saturation est bien adapté à la

mesure des faibles pressions de vapeur. La comparaison de nos résultats expérimentaux à ceux de la littérature ou à ceux obtenus à partir d'une autre méthode montre que l'appareil précédemment décrit permet des mesures fiables et précises. Il nous a été enfin possible de montrer expérimentalement l'influence de la pression de gaz entraîneur sur la tension de vapeur de l'hydrocarbure lourd.

Des mesures réalisées ultérieurement (publication à paraître) nous permettent d'affirmer que le dispositif est utilisable au moins dans la gamme des pressions 10^{-2} à 30 mm Hg. Nous estimons que l'incertitude sur ces pressions est "meilleure" que 1%.

REMERCIEMENTS

Nous remercions très vivement l'Institut Français du Pétrole (Service Physico-chimie Appliquée et Analyse de Rueil-Malmaison) pour l'aide qu'il nous a apportée sans laquelle ce travail n'aurait pu être effectué.

NOMENCLATURE

On note: composant l = azote; composant i-hydrocarbure

$A_{\text{exp}}, A_{\text{et}}$	aire du pic d'injection de gaz saturé à la vanne et aire du pic d'étalonnage (unité arbitraire)
B_{ii}	deuxième coefficient du viriel du composé pur
B_{li}	deuxième coefficient croisé du viriel
$C_{i,i,i}$	troisième coefficient du viriel du composé pur
f_i^v, f_i^l	fugacité du composant i en phase vapeur ou en phase liquide
n_i	nombre de mole du composant i
P_{N_2}	pression d'azote
P	pression totale ($P \neq P_{N_2}$)
P_i	pression partielle du composant i ($P_i = P_i^\circ y_i$)
P_i° ou P^0	pression de vapeur saturante du composant i à l'état pur. (Si aucune confusion n'est possible l'indice i est supprimé)
R	constante des gaz parfaits
T	température (K)
t	température ($^\circ\text{C}$)
V_i^l, V_i^v	volume molaire du composant i en phase liquide ou en phase vapeur
V_v	volume de la boucle d'injection
x_i	fraction molaire de i en phase liquide
y_i	fraction molaire de i en phase vapeur

BIBLIOGRAPHIE

- 1 An. N. Nesmeyanov, *Vapour Pressures of the Elements*, Academic Press, New York, 1963.
- 2 A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Vol. 1, Interscience, New York, 1959.
- 3 E. Hala, J. Pick et V. Fried, *Vapor Liquid Equilibrium*, 2nd edn., Pergamon Press, New York, 1967.
- 4 D. Ambrose, *Experimental Thermodynamics*, IUPAC, Vol. II, Chap. 13.
- 5 J. Jose, Thèse de 3ème Cycle, Université de Lyon I, 1970.
- 6 M.A. Michou-Saucet, J. Jose et C. Michou-Saucet, *Thermochim. Acta*, 75 (1984) 85.
- 7 G.C. De Kruif et coll., *J. Chem. Thermodyn.*, 13 (1983) 1081.
- 8 I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 2 (1913) 239.
- 9 M. Knudsen, *Anal. Phys.*, 28 (1909) 999.
- 10 G.C. De Kruif et C.H.D. Van Ginkel, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 725.
- 11 L. Malaspina, R. Gigli et C.J. Bardi, *J. Chem. Phys.*, 59 (1973) 387.
- 12 M.G. Rossman et R. Yarwood, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1406.
- 13 J. Ward et M. Fraser, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 1877.
- 14 C.I. Whitman, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1407; 10 (1951) 161.
- 15 W. Kuhn and P. Massimi, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 1530.
- 16 W. Dickinson, *Trans. Faraday Soc.*, 31 (1956) 52.
- 17 G.C. Sinke, *J. Chem. Thermodyn.*, 6 (1974) 311.
- 18 A.B. Macknick et J.M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data*, 24 (1979) 175.
- 19 J.L. Hales, R.C. Cogman et W.J. Frith, *J. Chem. Thermodyn.*, 13 (1981) 591.
- 20 R. Kobayashi et F. Carruth, *J. Chem. Eng. Data*, 18 (1973) 115.
- 21 D.P. Eckman, *Régulation Automatique Industrielle*, Dunod, Paris, 1963, p. 124.
- 22 Ho-Mu Lin, Hwayong Kim et Kwang-Chu Chao, *Fluid Phase Equilibria*, 7 (1981) 181.
- 23 B.J. Zwolinski et R.C. Wilhoit (Eds.), *Handbook of Vapour Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds*, API 44 TRC Publications in Science of Engineering, Evan Press, Fort Worth, Texas.