

TENSION DE VAPEUR D'HYDROCARBURES POLYAROMATIQUES DANS LE DOMAINE 10^{-3} –10 TORR

K. SASSE, J. N'GUIMBI, J. JOSE et J.C. MERLIN

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

(Reçu le 19 avril 1988)

ABSTRACT

Vapour pressure measurements of polyaromatic hydrocarbons were carried out in the range 10^{-3} Torr $< P < 10$ Torr, $0^{\circ}\text{C} < T < 190^{\circ}\text{C}$, in the solid and liquid state. The results were obtained using a static method employing a Datametrix Barocel electronic manometer equipped with a wide-range pressure sensor. A regulating system maintains the gage at constant temperature (320°C) to avoid cold spots. The gage was calibrated using vapor pressure data for water. The apparatus was tested using data for naphthalene. Measurements were made on six polyaromatic hydrocarbons: diphenyl, diphenylmethane, 1,2-diphenylethane, *o*-terphenyl, triphenylmethane and triphenylethylene. Small amounts (2 cm^3) are enough for such measurements.

Only a few experimental vapor-pressure values are reported in the literature in the range of the present investigation.

Enthalpies of sublimation and vaporization were derived by application of the Clapeyron relation.

RESUME

Des mesures de tension de vapeur d'hydrocarbures polyaromatiques ont été effectuées dans l'intervalle: 10^{-3} Torr $< P < 10$ Torr, $0^{\circ}\text{C} < T < 190^{\circ}\text{C}$ (en phases liquide et solide). Nous avons utilisé un dispositif statique équipé d'un capteur de pression différentielle de haute sensibilité ("Datametrix" modèle 1173). Le capteur a été étalonné par mesure de la tension de vapeur de l'eau dans le domaine $-70^{\circ}\text{C} < T < +20^{\circ}\text{C}$. Le bon fonctionnement de l'appareil a été contrôlé au moyen du naphthalène. Les mesures ont été effectuées sur six hydrocarbures polyaromatiques: diphenyl, diphenyl-méthane, diphenyl-éthane 1-2, *o*-terphényl, triphényl-méthane et triphényl-éthylène.

Les résultats expérimentaux ont été lissés par l'équation d'Antoine et l'équation de Clapeyron. Ce dernier lissage nous a permis de calculer les enthalpies moyennes de sublimation et de vaporisation des composés étudiés.

INTRODUCTION

Les pressions de vapeur des composés purs constituent des grandeurs thermodynamiques fondamentales. Dans le domaine des pressions moyennes

à élevées il existe de nombreuses données dans la littérature. Il n'en est pas de même dans l'intervalle 10^{-3} –10 Torr. Ces tensions de vapeur sont pourtant nécessaires à double titre:

- pour tout calcul d'équilibre liquide–vapeur incluant des composés lourds (industrie du pétrole, conversion des charbons en combustibles liquides ou gazeux, extraction supercritique...)
- pour constituer des banques de données permettant l'ajustement des paramètres d'équations d'état, en vue de la corrélation et de la prédiction des propriétés des composés. Sur ce sujet d'importants travaux théoriques ont été publiés récemment [1–3].

Depuis plusieurs années, dans le cadre d'un contrat avec l'Institut Français du Pétrole (Physicochimie appliquée et Analyse, Rueil-Malmaison), une des activités de notre laboratoire est la mesure de faibles tensions de vapeur.

METHODE EXPERIMENTALE

Dans le cas des faibles pressions, il existe principalement trois méthodes de mesure: les méthodes statiques; les méthodes par évaporation ou par

TABLEAU 1

Résultats expérimentaux. Produit: diphényl

| t (°C) | P (Torr) |
|----------|-----------------------|
| Solide | |
| 10.29 | 1.63×10^{-3} |
| 20.26 | 5.39×10^{-3} |
| 30.19 | 1.71×10^{-2} |
| 30.20 | 1.71×10^{-2} |
| 40.11 | 5.03×10^{-2} |
| 40.22 | 5.11×10^{-2} |
| 50.11 | 0.131 |
| 50.20 | 0.132 |
| 60.24 | 0.326 |
| 65.36 | 0.506 |
| Liquide | |
| 60.08 | 0.384 |
| 65.08 | 0.536 |
| 70.27 | 0.747 |
| 72.11 | 0.837 |
| 80.14 | 1.35 |
| 90.16 | 2.38 |
| 100.26 | 4.07 |
| 100.32 | 4.23 |
| 110.29 | 6.70 |
| 110.31 | 6.89 |
| 120.25 | 10.79 |
| 120.35 | 10.71 |

effusion; et les méthodes par saturation de gaz inerte. De nombreuses descriptions d'appareils on déjà été publiées.

Nous avons réalisé tout d'abord un dispositif à saturation [4]. L'appareil a fonctionné correctement et a été utilisé pour mesurer la tension de vapeur de 8 hydrocarbures lourds [5]. Cependant les mesures étaient longues. En effet nous avons montré, en accord avec Carruth et Kobayashi [6], qu'il était nécessaire d'extrapoler les valeurs expérimentales à une pression nulle de gaz entraîneur. De plus la présence dans notre dispositif, d'une vanne d'injection conduisait à des adsorptions limitant les mesures à des pressions de 10^{-2} Torr.

A cause de ces inconvénients, nous avons réalisé un nouveau dispositif basé sur la méthode statique. La description de cet appareil a déjà fait l'objet de publications [7,8].

Nous rappelons sommairement son principe. La substance étudiée est placée dans une cellule en liaison avec un capteur de pression différentielle et avec un circuit grand vide (par l'intermédiaire de deux vannes). La première étape consiste à dégazer le produit par une succession de cristallisations et de fusions associées à un pompage sous vide secondaire (10^{-6} Torr).

TABLEAU 2

Résultats expérimentaux. Produit: diphényl-méthane

| t ($^{\circ}$ C) | P (Torr) |
|---------------------|-----------------------|
| Solide | |
| 0.49 | 1.03×10^{-3} |
| 5.40 | 1.76×10^{-3} |
| 10.29 | 2.89×10^{-3} |
| 15.24 | 5.01×10^{-3} |
| 15.29 | 4.95×10^{-3} |
| 20.23 | 8.36×10^{-3} |
| 20.26 | 8.36×10^{-3} |
| 25.18 | 1.38×10^{-2} |
| 25.35 | 1.40×10^{-2} |
| Liquide | |
| 30.37 | 2.28×10^{-2} |
| 40.15 | 5.43×10^{-2} |
| 50.30 | 0.119 |
| 60.10 | 0.243 |
| 70.25 | 0.485 |
| 80.14 | 0.900 |
| 89.97 | 1.60 |
| 100.11 | 2.79 |
| 110.02 | 4.64 |
| 119.96 | 7.51 |
| 129.62 | 11.69 |

La cellule est ensuite immergée dans un bain thermostaté, la pression est mesurée en ouvrant la vanne de liaison cellule-capteur de pression. Ce dernier est surchauffé pour éviter toute condensation. Son étalonnage a été effectué au moyen d'une substance connue (eau). Un système de "by-pass" permet de contrôler le "zéro" du capteur avant de procéder à toute mesure. La branche de référence du capteur est soumise à un pompage permanent (10^{-6} Torr).

L'appareil a été contrôlé en mesurant la tension de vapeur du naphthalène dans le domaine 10^{-3} -10 Torr. L'écart relatif moyen de nos résultats par rapport aux meilleures données de la littérature [9,10] est inférieur à 2%.

L'incertitude sur la température est de l'ordre de $\pm 2 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$ (dans l'intervalle -70 à $+190 \text{ }^\circ\text{C}$, en utilisant divers liquides dans le bain thermostaté).

PRODUITS ETUDIÉS

Nous avons mesuré la tension de vapeur de 6 composés polyaromatiques, à cycles non accolés. Ces produits n'ont pas subi de purification. La pureté minimale, certifiée par le fabricant (Aldrich) est indiquée entre parenthèses: diphényl (99%); diphényl-méthane (99%); diphényl-éthane 1-2 (99%); *o*-terphényl (99%); triphényl-méthane (97%); triphényl-éthylène (99%).

TABLEAU 3

Résultats expérimentaux. Produit: diphényl-éthane

| t ($^\circ\text{C}$) | P (Torr) |
|--------------------------|-----------------------|
| Solide | |
| 20.28 | 1.86×10^{-3} |
| 30.23 | 7.29×10^{-3} |
| 40.18 | 2.34×10^{-2} |
| 50.25 | 6.28×10^{-2} |
| Liquide | |
| 60.24 | 0.129 |
| 70.18 | 0.260 |
| 79.80 | 0.504 |
| 80.16 | 0.497 |
| 89.24 | 0.923 |
| 90.20 | 0.910 |
| 100.08 | 1.63 |
| 100.28 | 1.60 |
| 110.12 | 2.78 |
| 120.17 | 4.57 |
| 130.11 | 7.32 |
| 140.07 | 11.45 |

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux sont indiqués dans les Tableaux 1 à 6. Pour chaque composé, les pressions expérimentales sont lissées par l'équation d'Antoine (1)

$$\log_{10} P = A - B/(t + C) \quad (1)$$

(P en Torr; t en °C)

ainsi que par l'équation de Clapeyron (2)

$$\ln P = A' - \frac{B'}{T} \quad (2)$$

(P en Torr, T en K)

TABLEAU 4

Résultats expérimentaux. Produit: *o*-terphényl

| t (°C) | P (Torr) |
|----------|-----------------------|
| Solide | |
| 50.11 | 2.54×10^{-3} |
| 50.18 | 2.49×10^{-3} |
| 60.08 | 5.07×10^{-3} |
| 60.14 | 5.13×10^{-3} |
| Liquide | |
| 70.32 | 1.10×10^{-2} |
| 80.33 | 2.45×10^{-2} |
| 80.49 | 2.46×10^{-2} |
| 90.33 | 5.50×10^{-2} |
| 90.51 | 5.40×10^{-2} |
| 100.36 | 0.110 |
| 100.36 | 0.112 |
| 100.38 | 0.110 |
| 110.35 | 0.214 |
| 110.37 | 0.215 |
| 120.37 | 0.401 |
| 130.36 | 0.716 |
| 140.31 | 1.23 |
| 150.21 | 2.06 |
| 150.23 | 2.07 |
| 160.12 | 3.35 |
| 160.12 | 3.34 |
| 169.97 | 5.29 |
| 179.36 | 8.06 |
| 179.54 | 8.05 |
| 189.27 | 12.04 |

TABLEAU 5

Résultats expérimentaux. Produit: triphényl-méthane

| t (°C) | P (Torr) |
|----------|-----------------------|
| Solide | |
| 69.98 | 2.32×10^{-3} |
| 79.96 | 6.83×10^{-3} |
| 79.98 | 7.10×10^{-3} |
| 89.97 | 2.09×10^{-2} |
| Liquide | |
| 69.89 | 3.78×10^{-3} |
| 79.98 | 9.22×10^{-3} |
| 100.03 | 4.74×10^{-2} |
| 110.03 | 9.53×10^{-2} |
| 120.02 | 0.184 |
| 120.04 | 0.180 |
| 129.91 | 0.330 |
| 130.07 | 0.334 |
| 139.85 | 0.589 |
| 139.97 | 0.610 |
| 149.84 | 1.02 |
| 149.88 | 1.05 |
| 159.70 | 1.72 |
| 169.57 | 2.77 |
| 169.61 | 2.79 |
| 179.39 | 4.37 |
| 179.43 | 4.29 |
| 189.29 | 6.46 |

Les constantes A, B, C, A', B' sont déterminées par la méthode des moindres carrés. L'écart relatif moyen est défini par la relation (3)

$$\Delta\% = \frac{100}{n} \sum_1^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (3)$$

où P_{exp} = pression de vapeur expérimentale, P_{cal} = pression de vapeur calculée selon (1) ou (2) et n = nombre de points expérimentaux.

L'enthalpie moyenne de vaporisation (ou de sublimation) (ΔH) a été calculée à partir de B' .

Les résultats des lissages selon l'équation d'Antoine et de Clapeyron sont indiquées respectivement dans les Tableaux 7 et 8.

DISCUSSIONS DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

On peut remarquer que dans le cas du diphenyl et du triphenyl-méthane les mesures ont été poursuivies dans le domaine surfondu.

TABLEAU 6

Résultats expérimentaux. Produit: triphényl-éthylène

| t (°C) | P (Torr) |
|----------|-----------------------|
| Solide | |
| 70.00 | 1.15×10^{-3} |
| 70.05 | 1.17×10^{-3} |
| Liquide | |
| 80.05 | 2.65×10^{-3} |
| 90.05 | 6.65×10^{-3} |
| 100.15 | 1.59×10^{-2} |
| 100.19 | 1.57×10^{-2} |
| 110.19 | 3.52×10^{-2} |
| 120.17 | 7.28×10^{-2} |
| 120.21 | 7.21×10^{-2} |
| 120.23 | 7.24×10^{-2} |
| 130.11 | 0.139 |
| 130.15 | 0.140 |
| 140.07 | 0.257 |
| 140.07 | 0.259 |
| 149.95 | 0.464 |
| 149.97 | 0.458 |
| 159.83 | 0.802 |
| 159.87 | 0.797 |
| 169.68 | 1.34 |

TABLEAU 7

Paramètres de l'équation d'Antoine

| Produits | $t_{\text{mini.}}$ (°C) | $t_{\text{maxi.}}$ (°C) | A | B | C | Δ (%) |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|----------|----------|---------|--------------|
| Diphényl | | | | | | |
| Solide | 10.29 | 65.36 | 10.04363 | 2921.175 | 217.243 | 1.29 |
| Liquide | 60.08 | 120.35 | 7.41767 | 2077.065 | 205.046 | 0.79 |
| Diphényl-méthane | | | | | | |
| Solide | 0.49 | 25.35 | 27.84196 | 20059.94 | 650.199 | 0.65 |
| Liquide | 30.37 | 129.62 | 7.40239 | 2103.114 | 202.282 | 0.40 |
| Diphényl-éthane (1-2) | | | | | | |
| Solide | 20.28 | 50.25 | 4.14707 | 720.221 | 84.415 | 0.33 |
| Liquide | 60.24 | 140.07 | 7.54007 | 2244.165 | 206.089 | 0.95 |
| <i>o</i> -Terphényl | | | | | | |
| Solide | 50.11 | 60.14 | 6.00873 | 2321.015 | 219.532 | 0.82 |
| Liquide | 70.32 | 189.27 | 7.73398 | 2520.641 | 189.607 | 0.66 |
| Triphényl-méthane | | | | | | |
| Solide | 69.98 | 89.97 | 47.05333 | 50725.98 | 950.93 | 0.94 |
| Liquide | 69.89 | 189.29 | 7.38135 | 2368.761 | 171.710 | 1.35 |
| Triphényl-éthylène | | | | | | |
| Solide | — | — | — | — | — | — |
| Liquide | 80.05 | 169.68 | 6.92741 | 2149.608 | 146.130 | 0.79 |

TABLEAU 8

Paramètres de l'équation de Clapeyron

| Produits | $t_{\text{mini.}}$ (°C) | $t_{\text{maxi.}}$ (°C) | A' | B' | Δ (%) | ΔH_{moyen} (kcal mol ⁻¹) |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------|----------|--------------|--|
| Diphényl | | | | | | |
| Solide | 10.29 | 65.36 | 28.97043 | 10024.25 | 2.19 | 19.93 |
| Liquide | 60.08 | 120.35 | 20.84352 | 7258.852 | 1.17 | 14.43 |
| Diphényl-méthane | | | | | | |
| Solide | 0.49 | 25.35 | 24.53529 | 8601.946 | 1.34 | 17.10 |
| Liquide | 30.37 | 129.62 | 21.51728 | 7653.182 | 3.37 | 15.22 |
| Diphényl-éthane (1-2) | | | | | | |
| Solide | 20.28 | 50.25 | 31.81188 | 11162.90 | 6.07 | 22.20 |
| Liquide | 60.24 | 140.07 | 21.12673 | 7710.879 | 1.76 | 15.33 |
| <i>o</i> -Terphényl | | | | | | |
| Solide | 50.11 | 60.14 | 17.63611 | 7636.591 | 0.81 | ^a |
| Liquide | 70.32 | 189.27 | 22.72912 | 9324.682 | 3.78 | 18.54 |
| Triphényl-méthane | | | | | | |
| Solide | 69.98 | 89.97 | 33.81694 | 13689.80 | 1.72 | 27.22 |
| Liquide | 69.89 | 189.29 | 23.31405 | 9860.17 | 5.71 | 19.61 |
| Triphényl-éthylène | | | | | | |
| Solide | — | — | — | — | — | — |
| Liquide | 80.05 | 169.68 | 24.72388 | 10782.29 | 4.56 | 21.44 |

^a Calcul de ΔH non significatif par suite de l'intervalle de température trop restreint.

Pour les produits étudiés dans le domaine des faibles tensions de vapeur, la littérature est particulièrement pauvre. Aihara [11] a publié quelques valeurs dans un intervalle de température très restreint (de 5°C à 35°C environ). Dans le cas du diphényl, ses valeurs sont en accord avec les nôtres (à 2% près) à la température de 10°C. Par contre elles sont en excès de 12% à 20°C.

Dans le cas du diphényl-méthane, les données de Aihara sont supérieures aux nôtres de 25 à 15% (entre 0 et 20°C)

Pour le diphényl-éthane, les valeurs de Aihara sont voisines des nôtres à 20°C (à 2% près), mais en excès de 25% à 30°C.

Dans le cas du triphényl-méthane, par contre, les mesures de Aihara sont inférieures aux nôtres de 15% à 70°C. Pour ce même produit, Hansen et Eckert [12] ont publié des valeurs en total accord avec nos données dans l'intervalle 70–80°C (à 1 ou 2% près).

En conclusion, nous pouvons dire que les données de Aihara et les nôtres ne sont pas cohérentes. Signalons cependant que les résultats de ce même auteur relatifs au naphthalène sont en désaccord de 16% par rapport aux valeurs considérées comme sûres par divers auteurs [9,10]

L'écart de lissage Δ des résultats expérimentaux par l'équation d'Antoine est en général inférieur à 1% (Tableau 7). Par contre cet écart peut atteindre 5 à 6% dans le cas du lissage par l'équation de Clapeyron (Tableau 8). Ceci est dû à la variation de l'enthalpie de sublimation (ou de vaporisation) dans le domaine de températures étudié.

REMERCIEMENTS

Nous remercions très vivement l'Institut Français du Pétrole (Service Physicochimie Appliquée et Analyse de Rueil-Malmaison) pour l'aide financière qu'il nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Villman et A.S. Teja, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24 (1985) 1033.
- 2 R. Stryjek et J.N. Vera, *Can. J. Chem. Eng.*, 64 (1986) 323.
- 3 B. Carrier, M. Rogalski et A. Peneloux, *Correlation and Prediction of Physical Properties of Hydrocarbons with the modified Peng-Robinson Equation of State. I. Low and Medium Vapor pressure*, I and EC Research, 27 (1988) 1714.
- 4 N. Allemand, J. Jose et C. Michou-Saucet, *Thermochim. Acta*, 98 (1986) 237.
- 5 N. Allemand, J. Jose et J.C. Merlin, *Thermochim. Acta*, 105 (1986) 79.
- 6 G.F. Carruth et R. Kobayashi, *Vapor Pressure of Normal Paraffins. Ethane through n-Decane from their Triple Points to about 10 mmHg*, *J. Chem. Eng. Data*, 18 (2) (1973) 115.
- 7 K. Sasse, J. Jose et J.C. Merlin, *Determination of low vapour-pressure by a static method*, 3rd. CODATA Symp. Critical Evaluation and Prediction of Phase Equilibria in Multi-component systems, Budapest, Hongrie, Septembre 1987.
- 8 K. Sasse, J. Jose et J.C. Merlin, *Determination of low vapour-pressure by a static method. Heavy alkanes and polycyclic hydrocarbons*, *Fluid Phase Equil.*, 42 (1988) 287.
- 9 C.G. de Kruif, T. Kuipers, J.C. van Multenburg, R.C.F. Schaake et G. Stevens, *The vapour pressure of solid and liquid naphthalene*, *J. Chem. Thermodyn.*, 13 (1981) 1081.
- 10 G.C. Sinke, *A method for measurement of vapour pressures of organic compounds below 0.1 Torr. Naphthalene as a reference substance*, *J. Chem. Thermodyn.*, 6 (1974) 311.
- 11 A. Aihara, *Estimation of the energy of hydrogen bonds formed in crystals*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 32 (11) 1959 1242.
- 12 P.C. Hansen et C.A. Eckert, *An improved transpiration method for the measurement of very low vapor pressures*, *J. Chem. Eng. Data*, 31 1986 1.