



Développement d'un dispositif expérimental original et d'un modèle prédictif pour l'étude thermodynamique des composés soufrés

Fan Zhang

► To cite this version:

Fan Zhang. Développement d'un dispositif expérimental original et d'un modèle prédictif pour l'étude thermodynamique des composés soufrés. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. Français. NNT : 2015ENMP0069 . tel-03081197

HAL Id: tel-03081197

<https://pastel.hal.science/tel-03081197>

Submitted on 18 Dec 2020

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

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

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

Spécialité “ Energétique et Procédés ”

présentée et soutenue publiquement par

Fan ZHANG

le 17 novembre 2015

Thèse confidentielle
(date de fin de 30/11/2020)

Développement d'un Dispositif Expérimental Original et d'un Modèle Prédictif pour l'Etude Thermodynamique des Composés Soufrés

Development of an Original Experimental Apparatus and a Predictive Model for the Thermodynamic Study of Sulfur Compounds

Directeur de thèse : **Christophe COQUELET**

Maître de thèse : **Elise EL AHMAR**

Jury

M. Guy DE WEIRELD, Pr., Faculté Polytechnique de Mons, Université de Mons
M. Jean-Luc DARIDON, Pr., Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, UPPA
M. Pierre CEZAC, Pr., Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés, ENSGTI
Mme. Josefa FERNANDEZ, Pr., Departamento de Física Aplicada, U. Santiago de Compostela
M. Patrice PARICAUD, Dr., Unité Chimie et Procédés, ENSTA ParisTech
M. Xavier CANET, Dr., PROCESSION
M. Christophe COQUELET, Pr., Centre Thermodynamique des Procédés, Mines ParisTech
Mme. Elise EL AHMAR, Dr., Centre Thermodynamique des Procédés, Mines ParisTech
M. Chien-Bin SOO, Dr., PROCESSION

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité

T
H
È
S
E

献给 我的父母

献给 我的外公

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier le PDG de Processium Dr. Pascal ROUSSEAUX de m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse CIFRE. Je remercie mon directeur de thèse Pr. Christophe COQUELET, mon maître de thèse Dr. Elise EL AHMAR et mes encadrants de Processium Dr. Xavier CANET et Dr. Chien-Bin SOO d'avoir suivi l'avancée de mes travaux, des discussions inspirantes et de tout ce qu'ils m'ont appris tout au long de ces trois années. Sans eux, je n'aurais pas pu aboutir à ces résultats.

J'exprime toute ma gratitude à Pr. Jean-Luc DARIDON et Pr. Pierre CEZAC qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Pr. Josefa FERNANDEZ, Pr. Guy DE WEIRELD, et Dr. Patrice PARICAUD d'avoir porté leurs intérêts à mon travail et participé à son évaluation.

Je voudrais également remercier les membres techniques du Centre Thermodynamique des Procédés (CTP), Messieurs Pascal THEVENEAU, Alain VALTZ, Hervé LEGENDRE et David MARQUES, de m'avoir partagé leur savoir-faire et de m'avoir aidé à réaliser la partie expérimentale de ce travail.

Je garde un bon souvenir des autres membres du CTP qui m'ont accueilli durant ces trois années. Je remercie Jocelyne, Marie-Claude, Snaïde, Elodie et Eric pour les moments partagés aux pauses café. Merci à Marco, Martha, Jamal, Mauro, Alfonso, Tianyuan, Paolo, Céline, Eric et Yohann pour les discussions constructives ou divertissantes.

Merci à tous mes amis qui m'ont encouragé pendant cette période inoubliable.

Mes remerciements vont aussi à ma famille, notamment à mes parents qui m'ont toujours soutenu sans condition dans mes choix. Enfin, merci à Yi de son soutien qui m'a accompagné jusqu'à la fin de la thèse.

Sommaire

Nomenclatures	I
Liste des figures	V
Liste des tableaux	X
Introduction	1
1. Contexte de l'étude	5
1.1. Les composés soufrés dans l'industrie	5
1.2. L'utilisation du diagramme de phases dans le génie des procédés	7
1.3. Choix de notre modèle prédictif	11
1.3.1. Principe des états correspondants	11
1.3.2. Principe de contribution de groupes.....	12
1.3.3. Discussion sur le choix du modèle prédictif	13
1.4. Recherche bibliographique des données expérimentales.....	15
1.4.1. Corps purs.....	15
1.4.2. Mélanges.....	18
1.5. Remarques conclusives.....	19
Références du Chapitre 1	20
2. Développement du nouveau dispositif	23
2.1. Etude bibliographique des techniques de mesures d'ELV	23
2.1.1. Méthode synthétique isotherme (SynT)	24
2.1.2. Méthode synthétique visuel (SynVis) et non visuel (SynNon).....	27
2.1.3. Méthode analytique isobare (AnP)	27
2.1.4. Méthode analytique par spectroscopie (AnSpec)	30
2.1.5. Méthode analytique isotherme (AnT)	30
2.1.6. Conclusion de l'étude bibliographique de technique	33
2.2. Développement du nouveau dispositif	35
2.2.1. L'échantillonneur capillaire ROLSI™.....	36
2.2.2. Les schémas éventuels	37
2.2.3. Présentation générale du nouveau dispositif	40
2.2.4. Système d'échantillonnage pour la phase vapeur	42
2.2.5. Système d'échantillonnage pour la phase liquide.....	43
2.3. Procédure expérimentale	44
2.3.1. Etalonnages	44

2.3.2.	Protocole expérimental	47
2.3.3.	Incertitude de mesure	49
2.4.	Validation du nouveau dispositif.....	50
2.4.1.	<i>n</i> -Butane + éthanol	51
2.4.2.	<i>n</i> -Pentane + 1-butanol.....	52
2.4.3.	Diéthyle sulfure + <i>n</i> -butane et diéthyle sulfure + éthanol	53
2.5.	Nouveaux systèmes étudiés	55
2.6.	Remarques conclusives.....	57
	Références du Chapitre 2	58
3.	EdE PC-SAFT et contribution de groupes	63
3.1.	Interactions moléculaires	64
3.1.1.	Interactions répulsives	64
3.1.2.	Interactions attractives	64
3.1.3.	Représentation du potentiel d'interactions.....	70
3.2.	Théorie de la perturbation.....	73
3.3.	Les différents termes de l'EdE PC-SAFT	74
3.3.1.	Terme de sphère dure (a^{hs})	75
3.3.2.	Terme de chaîne (a^{chain}).....	75
3.3.3.	Terme associatif (a^{ass}).....	76
3.3.4.	Terme dispersif (a^{disp}).....	79
3.3.5.	Terme multipolaire (a^{pol})	81
3.4.	Contribution de groupes	85
3.4.1.	Les MCGs basées sur l'approche par segment homogène	85
3.4.2.	Les MCGs basées sur l'approche par segment hétérogène	91
3.5.	Philosophie d'ajustement	93
3.5.1.	Fonction « objectif »	93
3.5.2.	Evaluation des paramètres	94
3.6.	Paramètres de groupes existants	94
3.7.	Remarques conclusives.....	96
	Références du Chapitre 3	98
4.	Application de l'EdE GC-PC-SAFT aux composés soufrés	105
4.1.	Les méthodologies de traitement de corps purs.....	106
4.1.1.	<i>n</i> -Alcanes et méthyle-alcanes.....	106

4.1.2.	Sulfures.....	107
4.1.3.	1-Mercaptans	109
4.1.4.	1-Alcools	111
4.2.	Ajustement des paramètres de groupes.....	113
4.2.1.	Base de régression	113
4.2.2.	Base de validation.....	118
4.3.	Résultats de régression.....	124
4.3.1.	Sulfures.....	125
4.3.2.	1-Mercaptans	126
4.3.3.	1-Alcools	130
4.4.	Prédiction des propriétés de corps purs	134
4.4.1.	Sulfures.....	134
4.4.2.	1-Mercaptans	138
4.4.3.	1-Alcools	141
4.5.	Prédiction des propriétés de mélanges.....	144
4.5.1.	Présentation de l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC	144
4.5.2.	Les systèmes sulfure + <i>n</i> -alcane	149
4.5.3.	Les systèmes 1-mercaptan + <i>n</i> -alcane.....	156
4.5.4.	Les systèmes sulfure + 1-alcool	158
4.5.5.	Les systèmes binaire C5-SH+C5-OH et ternaire nC6+C5-OH+C5-SH....	164
4.5.6.	Les systèmes 1-alcool+1-alcool : comparaison entre deux EdEs GC-PC-SAFT	169
4.6.	Remarques conclusives.....	170
	Références du Chapitre 4	172
	Conclusion générale et perspectives	177
	Annexes	179
A.	Les deux schémas éventuels pour l'échantillonnage à $P < P_{GV}$	179
B.	Méthode de calcul de l'incertitude de mesures d'ELV	193
C.	Données expérimentales mesurées dans ce travail.....	201
D.	Résultats numériques de modélisation	211
E.	Productions scientifiques au cours de la thèse.....	229
F.	Résumé étendu.....	231
	Références des Annexes	241

Nomenclatures

Abréviation

AnP	méthode Analytique Isobare
AnT	méthode Analytique Isotherme
AnSpec	méthode Analytique Spectrométrique
CPA	Cubic-Plus-Association
CPG	Chromatographe en Phase Gazeuse
CTP	Centre Thermodynamique des Procédés (Mines Paristech)
DIPPR	Design Institute for Physical Properties
DAM	DéviatiOn Absolue Moyenne
EdE	Equation d'Etat
ELL	Equilibre Liquide-Liquide
ELLV	Equilibre Liquide-Liquide-Vapeur
ELV	Equilibre Liquide-Vapeur
FP	Facteur de polarité
GC	Group Contribution (Contribution de Groupes)
MCG	Méthode de Contribution de Groupes
NIST	National Institute of Standards and Technology
NRTL	Non-Random Two-Liquid
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
PR	Peng-Robinson
PPR78	Predictive Peng-Robinson
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong
ROLSI TM	Rapid On-Line Sampler-Injector
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SRK	Soave-Redlich-Kwong

SynNon	méthode Synthétique Non visuel
SynT	méthode Synthétique Isotherme
SynVis	méthode Synthétique Visuel
TCD	Thermal Conductivity Detector (Décteur de Conductivité Thermique)
UNIFAC	UNIversal quasichemical Functional-group Activity Coefficients
UNIQUAC	UNIversal QUAsi-Chemical

Grandeur

A	Energie libre d'Helmholtz [J]
a	Energie libre d'Helmholtz adimensionnelle $A/Nk_B T$ [-]
c	Capacité calorifique molaire [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
F	Force d'interactions moléculaires [N]
g	Fonction de distribution radiale [-]
h	Enthalpie molaire [J.mol^{-1}]
I	Energie d'ionisation [J.mol^{-1}]
J	Pseudo énergie d'ionisation [J.mol^{-1}]
k	Facteur d'élargissement [-]
k_B	Constante de Boltzmann [$1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$]
k_{ij}	Paramètre d'interaction binaire de l'EdE [-]
M	Masse molaire [kg.mol^{-1}]
m	Nombre de segment (paramètre de l'EdE PC-SAFT) [-]
N	Nombre [-]
n	Nombre de moles [mol]
N_A	Constante d'Avogadro [$6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$]
P	Pression [Pa]
R	Constante universelle des gaz [$8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
r	Distance entre les centres des deux molécules
T	Température [K]

u	Incertitude standard
V	Volume [m ³]
v	Volume molaire [m ³ .mol ⁻¹]
x	Fraction molaire de la phase liquide [-]
x_p	Fraction de segments polaires (paramètre de l'EdE PC-SAFT) [-]
y	Fraction molaire de la phase vapeur [-]
Z	Compressibilité d'un fluide [-]
z	Fraction molaire globale [-]
α	Volatilité relative [-]
Γ	Potentiel d'interactions moléculaires [J]
γ	Coefficient d'activité [-]
ε	Energie de segment (paramètre de l'EdE PC-SAFT) [J]
ε^{AB}	Energie d'association (paramètre de l'EdE PC-SAFT) [J]
θ	Mesurande (grandeur physique)
κ^{AB}	Fraction de volume d'association (paramètre de l'EdE PC-SAFT) [-]
μ	Moment dipolaire [D]
ρ	Densité numérique [m ⁻³]
ρ_m	Masse volumique [kg.m ⁻³]
σ	Diamètre de segment (paramètre de l'EdE PC-SAFT) [Å]
φ	Coefficient de fugacité [-]
ω	Facteur acentrique [-]

Indice

<i>c</i>	Propriété critique
<i>GV</i>	Gaz Vecteur du chromatographe en phase gazeuse
<i>inj</i>	Injection
<i>liq</i>	Etat liquide
<i>r</i>	Propriété réduite
<i>ref</i>	Référence
<i>sat</i>	Etat à saturation
<i>tot</i>	Propriété totale
<i>vap</i>	Etat vapeur
<i>vapr</i>	Vaporisation

Exposant

<i>ass</i>	Interaction associative
<i>cal</i>	Propriété calculée
<i>chain</i>	Formation de chaîne
<i>DD</i>	Dipôle-dipôle
<i>disp</i>	Interaction dispersive
<i>DQ</i>	Dipôle-quadrupôle
<i>exp</i>	Propriété expérimentalement déterminée
<i>GP</i>	Gaz Parfait
<i>hc</i>	Hard chain (chaîne dure)
<i>hs</i>	Hard Sphere (sphère dure)
<i>M</i>	Propriété de mélange
<i>pol</i>	Multipolaire
<i>QQ</i>	Quadrupôle-quadrupôle
<i>R</i>	Résiduel

Liste des figures

Figure 1-1. Structure de la cystéine (A) et de la méthionine (B)	5
Figure 1-2. Structure de la saccharine (A), de l'acésulfame-K (B) et du cyclamate (C)	5
Figure 1-3. Structure générale de la pénicilline (A) et du sulfamidé (B).....	6
Figure 1-4. Schéma d'une colonne de distillation.....	8
Figure 1-5. Illustration de la méthode McCabe-Thiele	9
Figure 2-1. Classification des techniques de mesures des équilibres entre phases à haute pression. (à partir de l'article de Dohrn et al ²)	24
Figure 2-2. Schéma de l'ébulliomètre développé par Raal et Mühlbauer ⁶	28
Figure 2-3. Schéma d'un appareillage avec échantillonnage in-situ des phases liquide et vapeur	31
Figure 2-4. Schéma d'un appareillage avec recirculation des phases liquide et vapeur	32
Figure 2-5. Schéma du dispositif communément utilisé au sein de notre équipe. AVV : Agitateur à vitesse variable ; BL : Bain liquide ; CE : Cellule d'équilibre ; CP : Capteur de pression ; CPG : Chromatographie en phase gazeuse ; HA : Hélices de l'agitateur ; LT : Ligne de transfert ; PV : Pompe à vide ; RL : ROLSI TM liquide ; RV : ROLSI TM vapeur ; ST : Sonde de température ; V _i : Vanne ; VV : Vanne 6 voies / 2 positions.	35
Figure 2-6. Schéma de l'échantillonneur capillaire ROLSI TM ⁴⁸	36
Figure 2-7. Le schéma 1 proposé pour l'échantillonnage à $P < P_{GV}$. CE1 : Cellule d'équilibre principale; CE2 : Cellule équipée d'un piston à double tige pour l'échantillonnage; PDT : Piston à double tige; RL : ROLSI TM liquide ; RV : ROLSI TM vapeur ; SC : Système chauffant ; V _i : Vanne.....	38
Figure 2-8. Le schéma 2 proposé pour l'échantillonnage à $P < P_{GV}$. CE : Cellule d'équilibre ; CL : Circuit de la phase liquide ; CV : Circuit de la phase vapeur ; PCL : pompe de circulation liquide ; PCV : pompe de circulation vapeur ; PVTL : Chambre PVT liquide ; PVTV : Chambre PVT vapeur ; RL : ROLSI TM liquide ; RV : ROLSI TM vapeur ; SC : Système chauffant ; V _i : Vanne.....	39
Figure 2-9. Schéma du nouveau dispositif. AP : Actionneur de piston ; AVV : Agitateur à vitesse variable ; CE : Cellule d'équilibre ; CP : Capteur de pression ; CPG : Chromatographie en phase gazeuse ; HA : Hélices de l'agitateur ; LT : Ligne de transfert ; PV : Pompe à vide ; PVT : Chambre PVT ; RL : ROLSI TM liquide ; RV : ROLSI TM vapeur ; ST : Sonde de température ; V _i : Vanne ; VV : Vanne 6 voies / 2 positions.	41
Figure 2-10. Schéma du système d'échantillonnage pour la phase vapeur. B : Bouchon ; LT : Ligne de transfert ; PV : Pompe à vide ; RL : ROLSI TM liquide ; RV : ROLSI TM vapeur ; V _i : Vanne ; VV : Vanne 6 voies / 2 positions.	42
Figure 2-11. Schéma du système d'échantillonnage pour la phase liquide. AP : Actionneur de piston ; CGP _i : Connexion à gaz pressurisé ; Pis _i : Piston ; PVT : Chambre PVT ; RL : ROLSI TM liquide ; V _i : Vanne.	43
Figure 2-12. Etalonnage d'une sonde de température. Gauche : corrélation entre les températures lues et les températures de référence. Droite : Ecarts entre les températures de référence et les températures calculées.	45

Figure 2-13. Etalonnage d'un capteur de pression. Gauche : corrélation entre les pressions lues et les pressions de référence. Droite : Ecart entre les pressions de référence et les pressions calculées.	46
Figure 2-14. Etalonnage du capteur TCD pour l'éthanol dans le système diéthyle sulfure + éthanol. Gauche : corrélation entre les surfaces des pics obtenus par le détecteur TCD et les nombres de moles injectés. Droite : Déviations relatives des nombres de moles calculés par rapport aux nombres de moles injectés.	47
Figure 2-15. Exemple de la répartition des compositions de phases. (×) valeurs expérimentales ; (—) valeur moyenne	49
Figure 2-16. Illustration de l'erreur aléatoire et l'erreur systématique ⁵¹	49
Figure 2-17. ELV du système n-butane (1) + éthanol (2). (×) Ce travail à 323,22 K ; (△) Holderbaum et al. ⁵³ à 323,75 K par SynT ; (□) Moilanen et al. ⁵⁴ à 323,13 K par SynT (y calculé par l'EdE SRK ¹¹) ; (+) Deak et al. ¹⁸ à 323,24 K par SynVis ; (○) Soo et al. ⁵⁵ à 323,25 K par AnT.....	52
Figure 2-18. ELV du système n-pentane (1) + 1-butanol (2). (×) Ce travail à 333,66 K par le nouveau dispositif ; (□) ce travail à 333,67 K par AnT avec l' ajout de l' hélium ; (△) McDougal et al. ⁵⁶ à 333,15 K par SynT (y calculé par l'EdE SRK ¹¹).	53
Figure 2-19. Volatilité relative de n-pentane (1) / 1-butanol (2). (×) Ce travail à 333,66 K par le nouveau dispositif ; (□) ce travail à 333,67 K par AnT avec pressurisation par hélium....	53
Figure 2-20. ELV du système diéthyle sulfure (1) + n-butane (2). (×) Ce travail à 317,62 K ; (□) Dell' Era et al. ⁵⁷ à 317,60 K par SynT (y calculé par l'EdE SRK ¹¹).	54
Figure 2-21. ELV du système diéthyle sulfure (1) + éthanol (2). (×) Ce travail à 343,13 K ; (□) Sapei et al. ⁵⁸ à 343,15 K par AnP.	54
Figure 2-22. ELV du système 1-pentanethiol (1) + 1-pentanol (2). (×) Ce travail à 372,75 K et 392,72 K.	56
Figure 2-23. Un point de mesures du système ternaire n-hexane + 1-pentanol + 1-pentanethiol à 392,69 K et 1,518 bar. (×) ce travail.....	56
Figure 3-1. Illustration de l'interaction dipôle-dipôle	65
Figure 3-2. Illustration de l'interaction dipôle-dipôle induit.....	65
Figure 3-3. Illustration de l'interaction dipôle induit -dipôle induit (dispersion)	66
Figure 3-4. Illustration de liaisons hydrogènes dans un alcool	67
Figure 3-5. Potentiel de Lennard-Jones.....	70
Figure 3-6. Potentiel à puits carré	71
Figure 3-7. Potentiel à puits carré modifié	72
Figure 3-8. Potentiel d'interactions utilisé par PC-SAFT pour décrire la dispersion	72
Figure 3-9. Illustration des différentes contributions de l'EdE PC-SAFT et les paramètres associés.....	75
Figure 3-10. Formation d'une chaîne	76
Figure 3-11. Association entre deux sphères dures ayant un site d'association (à partir de Chapman et al. ²⁷).....	77
Figure 3-12. Illustration des deux approches (par segment et moléculaire) pour présenter les interactions multipolaires (à partir de Jog et al. ⁵⁷)	82

Figure 3-13. Les moyennes des DAMs obtenues sur 8 n-alcanes (du nC3 au nC10) par différentes MCGs. (a) 7 n-alcanes (du nC4 au nC10) sont concernés car Sauer et al. ¹⁰⁹ n'ont pas inclus nC3.	92
Figure 4-1. Méthodologie de traitement des n-alcanes et de méthyle-alcanes ^{2,3}	106
Figure 4-2. Méthodologie de traitement des sulfures.....	108
Figure 4-3. Méthodologie de traitement des 1-mercaptans.....	110
Figure 4-4. Les deux types de schéma associatif du groupe OH	111
Figure 4-5. Méthodologie de traitement des 1-alcools.....	112
Figure 4-6. Comparaison entre les données expérimentales du NIST ²⁸ ((□) C1-S-C1 et (×) C3-SH) et les corrélations empiriques de Yaws ⁴ (—).	114
Figure 4-7. Tensions de vapeur de C4-S-C4. (□) Sawaya et al. ³¹ ; (×) Bauer et al. ²⁹ ; (+) White et al. ³⁰ ; (○) ce travail ; (—) corrélation empirique de Yaws ⁴	115
Figure 4-8. Organigramme adopté pour l'ajustement des paramètres de groupes.....	118
Figure 4-9. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des sulfures	125
Figure 4-10. DAM et biais sur les masses volumiques liquides $\rho_{\text{liq.sat}}$ des sulfures	125
Figure 4-11. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-mercaptans	126
Figure 4-12. DAM et biais sur les masses volumiques liquides $\rho_{\text{liq.sat}}$ des 1-mercaptans	126
Figure 4-13. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-mercaptans avec ou sans le terme dipolaire.....	127
Figure 4-14. DAM sur les masses volumiques $\rho_{\text{liq.sat}}$ des 1-mercaptans avec ou sans le terme dipolaire.....	127
Figure 4-15. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-mercaptans. Régression effectuée dans ce travail et par Tihic et al. ^{13,50}	128
Figure 4-16. DAM sur les masses volumiques liquides $\rho_{\text{liq.sat}}$ des 1-mercaptans. Régression effectuée dans ce travail et par Tihic et al. ^{13,50}	129
Figure 4-17. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools	130
Figure 4-18. DAM et biais sur les masses volumiques liquides $\rho_{\text{liq.sat}}$ des 1-alcools.....	130
Figure 4-19. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools. Régression effectuée dans ce travail et par Nguyen Huynh et al. ¹⁵	132
Figure 4-20. DAM sur les masses volumiques liquides $\rho_{\text{liq.sat}}$ des 1-alcools. Régression effectuée dans ce travail et par Nguyen Huynh et al. ¹⁵	132
Figure 4-21. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} et des masses volumiques liquides $\rho_{\text{liq.sat}}$ des sulfures par prédiction	134
Figure 4-22. Variation du nombre de segments m en fonction de la position p du groupe S. (□) paramètre ajusté ; (—) corrélation empirique Eq. 4-1.	135
Figure 4-23. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des sulfures par prédiction	135
Figure 4-24. Représentation des tensions de vapeur P_{sat} des sulfures par prédiction. (△) C5-S-C5 ; (□) C6-S-C6 ; (○) C8-S-C8 ; (- - -) GC-PC-SAFT avec l'approche 1 ; (—) GC-PC-SAFT avec l'approche 2.....	136
Figure 4-25. DAM et biais sur les enthalpies de vaporisation h_{vapr} des sulfures par prédiction	137
Figure 4-26. DAM et biais de c_{sat} sur les sulfures par prédiction.....	137

Figure 4-27. Méthodologie de décomposition des deux mercaptans ramifiés : iC4-SH et iC5-SH.....	138
Figure 4-28. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1- mercaptans par prédiction.	139
Figure 4-29. Représentation des tensions de vapeur P_{sat} des 1-mercaptans par prédiction. (Δ) C10-SH ; ($\square$) C12-SH ; ($\circ$) iC4-SH ; (+) iC5-SH ; (—) GC-PC-SAFT.....	139
Figure 4-30. DAM et biais sur les enthalpies de vaporisation des 1- mercaptans par prédiction	140
Figure 4-31. DAM et biais sur les capacités calorifiques liquides à saturation des 1-mercaptans par prédiction	140
Figure 4-32. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools par prédiction.....	141
Figure 4-33. DAM et biais sur les masses volumiques liquides $\rho_{\text{liq.sat}}$ des 1-alcools par prédiction.....	141
Figure 4-34. Représentation des tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools par prédiction. ($\diamond$) C11-OH ; ($\square$) C12-OH ; (Δ) C13-OH ; ($\times$) C14-OH ; (+) C15-OH ; ($\circ$) C16-OH ; ($\bullet$) C18-OH ; (—) GC-PC-SAFT.	142
Figure 4-35. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools. Prédiction effectuée dans ce travail et par Nguyen Huynh et al. ¹⁵	143
Figure 4-36. DAM sur les masses volumiques liquides $\rho_{\text{liq.sat}}$ des 1-alcools. Prédiction effectuée dans ce travail et par Nguyen Huynh et al. ¹⁵	143
Figure 4-37. DAM sur les pressions de bulle P_{bulle} des systèmes sulfure + n-alcane. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT et l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC. (a) set de données inclus dans la base de validation ; (b) set de données inclus dans la base de régression comme « mélange clé ».....	150
Figure 4-38. Equilibre Liquide-Vapeur du système C1-S-C1 (1) + nC3 (2). Données mesurées par Haimi et al. ³⁶ (méthode SynT, y calculé par l'EdE SRK ⁶⁰). (Δ) 293,94 K ; ($\square$) 312,85 K ; (—) GC-PC-SAFT ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.	151
Figure 4-39. Equilibre Liquide-Vapeur du système C2-S-C2 (1) + nC7 (2). Données mesurées par Sapei et al. ⁴⁰ (méthode AnP). (Δ) 353,15 K ; ($\square$) 363,15 K ; (—) GC-PC-SAFT ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.	152
Figure 4-40. Volatilité relative $\alpha_{1/2}$ du système C2-S-C2 (1) + nC7 (2). Données mesurées par Sapei et al. ⁴⁰ (méthode AnP). (Δ) 353,15 K ; ($\square$) 363,15 K ; (—) GC-PC-SAFT ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC. Barres d' erreurs calculées à partir des incertitudes déclarées par les auteurs ($u(x_1)_{\text{max}} = 0,001$) avec la loi de distribution rectangulaire et $k = 2$	152
Figure 4-41. DAM sur les enthalpies de mélange h^M des systèmes sulfure + n-alcane. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT.	153
Figure 4-42. Enthalpie de mélange h^M des systèmes C3-S-C3 (1) + n-alcane. Données mesurées par Ferhat-Hamida et al. ⁴³ . ($\circ$) + nC6 ; ($\square$) + nC8 ; (Δ) + nC12 ; ($\times$) + nC16 ; (—) GC-PC-SAFT.....	154
Figure 4-43. Enthalpie de mélange h^M des systèmes C1-S-C1 (1) + n-alcane. Données mesurées par Ferhat-Hamida et al. ⁴³ . ($\circ$) + nC6 ; ($\square$) + nC8 ; (Δ) + nC12 ; ($\times$) + nC16 ; (—) GC-PC-SAFT.....	154

Figure 4-44. Enthalpie de mélange h^M des systèmes C3-S-C3 (1) + n-alcane. Données mesurées par Ferhat-Hamida et al. ⁴³ . (○) + nC6 ; (□) + nC8 ; (△) + nC12 ; (×) + nC16 ; (—) SRK-MHV2-UNIFAC.	155
Figure 4-45. DAM sur les pressions de bulle P_{bulle} des systèmes 1-mercaptan + n-alcane. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT, l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC et l'EdE GC-sPC-SAFT. (a) set de données inclus dans la base de validation ; (b) set de données inclus dans la base de régression comme mélange clé.	156
Figure 4-46. Equilibre Liquide-Vapeur du système C3-SH (1) + nC4 (2). Données mesurées par Giles et al. ³⁵ (méthode SynT, y calculé par l'EdE SRK ⁵⁹). (△) 343,15 K, set de données inclus dans la base de régression ; (□) 383,15 K, set de données inclus dans la base de validation ; (—) GC-PC-SAFT ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.	157
Figure 4-47. Enthalpie de mélange h^M du système C4-SH (1) + nC7. Données mesurées par Allred et al. ⁴⁵ (○) 283,15 K ; (□) 298,15 K ; (△) 333,15 K ; (—) GC-PC-SAFT.....	157
Figure 4-48. DAM de P_{bulle} des systèmes sulfure + 1-alcool. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT sans ou avec solvation et l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC.	160
Figure 4-49. Equilibre Liquide-Vapeur du système C1-S-C1 (1) + C2-OH (2). Données mesurées par Sapei et al. ³⁸ (méthode SynT, y calculé par l'EdE SRK ⁵⁹). (□) 350,40 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.	161
Figure 4-50. Equilibre Liquide-Vapeur du système C2-S-C2 (1) + C2-OH (2). Données mesurées dans ce travail (méthode AnT). (□) 343,13 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.....	161
Figure 4-51. Equilibre Liquide-Vapeur du système C2-S-C2 (1) + C3-OH (2). Données mesurées par Sapei et al. ⁴¹ (méthode AnP). (□) 358,15 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.	162
Figure 4-52. Enthalpie de mélange h^M du système C3-S-C3 (1) + C3-OH (2). Données mesurées par Letcher et Bricknell ⁴⁴ . (□) 298,15 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation.....	163
Figure 4-53. DAM sur les pressions de bulle P_{bulle} du système C5-SH (1) + C5-OH (2). Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT sans ou avec solvation et l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC.	164
Figure 4-54. Equilibre Liquide-Vapeur du système C5-SH (1) + C5-OH (2). Données mesurées dans ce travail (méthode AnT). (△) 372,75 K ; (□) 392,72 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.	165
Figure 4-55. Diagramme de phases du système ternaire nC6 + C5-OH + C5-SH à 371,82 K et 0,611 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- -) GC-PC-SAFT avec solvation.....	166
Figure 4-56. Diagramme de phases du système ternaire nC6 + C5-OH + C5-SH à 371,82 K. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) à 0,611 bar ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation à 0,611 bar ; (- -) GC-PC-SAFT sans solvation à 0,580 bar.	167

Figure 4-57. Diagramme de phases du système ternaire nC6 + C5-OH + C5-SH à 371,82 K et 0,611 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (---) SRK-MHV2-UNIFAC. 168

Figure 4-58. DAM sur les pressions de bulle P_{bulle} des systèmes 1-alcool + 1-alcool. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT et l'EdE GC-PC-SAFT-NH. 170

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Types des diagrammes de phases nécessaires pour la conception ou l'optimisation des opérations unitaires (à partir de Kontogeorgis et Folas ¹⁸).....	10
Tableau 1-2. Récapitulatif des données de corps purs recensées.....	16
Tableau 1-3. Récapitulatif des données d'ELV de mélanges recensées.....	18
Tableau 2-1. Résumé des techniques adaptées à la mesure d'ELV à basse et moyenne pression.....	33
Tableau 2-2. Systèmes choisis pour la validation du dispositif.....	50
Tableau 2-3. Produits chimiques utilisés.....	51
Tableau 2-4. Colonnes de CPG et température du four.....	51
Tableau 2-5. Produits chimiques utilisés.....	55
Tableau 3-1. Types de schémas associatifs désignés par Huang et Radosz ³⁸	79
Tableau 3-2. Liste des paramètres ajustables de PC-SAFT.....	84
Tableau 3-3. Les groupes étudiés et les familles monofonctionnelles correspondantes.....	94
Tableau 3-4. Les jeux de paramètres de groupes ajustés par Tamouza ⁸⁸ et utilisés dans ce travail.....	96
Tableau 4-1. Différences relatives absolues de tensions de vapeur pour 3 paires d'isomères.....	107
Tableau 4-2. Moment dipolaire des sulfures dans la littérature.....	108
Tableau 4-3. Electronegativité de certains atomes et Energie des liaisons hydrogènes correspondantes.....	109
Tableau 4-4. Moment dipolaire des 1-mercaptans dans la littérature.....	110
Tableau 4-5. Moment dipolaire des 1-alcools dans la littérature.....	112
Tableau 4-6. Les corps purs inclus dans la base de régression.....	115
Tableau 4-7. Les mélanges clés inclus dans la base de régression.....	118
Tableau 4-8. Les corps purs inclus dans la base de validation.....	120
Tableau 4-9. Les données d'ELV de mélanges binaires incluses dans la base de validation.....	122
Tableau 4-10. Les données d'enthalpies de mélange incluses dans la base de validation.....	123
Tableau 4-11. Les paramètres de groupes obtenus dans ce travail.....	124
Tableau 4-12. Les différences principales entre le traitement des 1-alcools dans ce travail et celui de Nguyen Huynh et al. ¹⁵	131
Tableau 4-13. Décomposition des molécules d'intérêt par le modèle UNIFAC original.....	149
Tableau 4-14. Les données d'ELV des mélanges 1-alcool + 1-alcool utilisées pour la comparaison entre l'EdE GC-PC-SAFT et l'EdE GC-PC-SAFT-NH.....	169

Introduction

La connaissance des propriétés thermodynamiques (masse volumique, enthalpie, entropie, capacité calorifique, équilibre entre phases etc.) des mélanges de composés chimiques est primordiale pour la conception des unités de séparation. Ces propriétés sont généralement déterminées par des modèles thermodynamiques dont le développement nécessite des données expérimentales. La nouvelle génération des produits chimiques requièrent une évolution des modèles thermodynamiques, de nouvelles données mais aussi de nouveaux dispositifs expérimentaux en vue de leurs acquisitions. En pratique, toutes les données expérimentales ne sont pas disponibles, pour plusieurs raisons telles que la complexité des mélanges, la disponibilité des produits purs et le nombre de systèmes à étudier. L'utilisation des modèles thermodynamiques « prédictifs » s'avère être une alternative intéressante pour pallier ces problèmes.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aux composés soufrés organiques. Ils sont répandus dans les industries chimique, pharmaceutique, pétrolière et pétrochimique. Toutefois, les données expérimentales concernant les propriétés thermodynamiques et plus particulièrement celles concernant les équilibres entre phases des composés soufrés organiques sont peu ou non disponibles. Il est donc nécessaire de disposer d'un modèle prédictif fiable lors des études où sont impliqués ces composés.

Le principe de contribution de groupes associé aux modèles thermodynamiques est une approche largement utilisée. Il consiste à décomposer une molécule en différents groupes prédéfinis, et à déduire les paramètres de la molécule (i.e. le corps pur) et/ou les paramètres d'interaction avec une autre molécule à partir de ceux des groupes constituants. Les propriétés thermodynamiques de corps purs et/ou mélanges sont ainsi prédites.

Nous avons retenu l'équation d'état PC-SAFT^{1,2} couplée à la méthode de contribution de groupe initialement proposée par Tamouza et al.³ (nommé modèle « GC-PC-SAFT »). De nombreux groupes ont été paramétrés à partir des familles hydrocarbonées, oxygénées et azotées correspondantes⁴⁻⁷. Partant des travaux effectués, nous avons appliqué le modèle GC-PC-SAFT à l'étude de deux familles représentatives de composés soufrés : les sulfures (R-S-R') et les 1-mercaptans (R-SH). Les nouveaux paramètres des groupes S et SH ont été déterminés à partir des données expérimentales disponibles pour ces deux familles.

Le développement des modèles prédictifs nécessite un minimum de données expérimentales pour à la fois l'ajustement des paramètres de groupes et leurs validations. Ces

données sont souvent de type « équilibre liquide-vapeur » (ELV) de corps purs et de mélanges. Notre recherche bibliographique a montré un manque de données expérimentales. Ce manque est probablement dû aux fortes toxicités et réactivités chimiques des sulfures et des mercaptans. Cela induit des conditions de manipulation contraignantes et coûteuses. Des équipements de mesures adaptés sont ainsi indispensables.

Les données d'ELV de mélanges recensées (4 types de systèmes binaires : sulfure + *n*-alcane, sulfure + 1-alcool, 1-mercaptan + *n*-alcane et 1-mercaptan + 1-alcool) sont généralement mesurées à des pressions comprises entre 0,1 et quelques bar. Les techniques utilisées dans la littérature pour ce domaine de pressions nous paraissent inadéquates pour étudier les composés soufrés. De ce fait, nous avons développé un nouveau dispositif expérimental basé sur la méthode « statique-analytique » avec l'échantillonnage des phases. L'analyse des échantillons s'effectue par la chromatographie en phase gazeuse. Les principales nouveautés de ce dispositif sont les adaptations apportées aux échantillonneurs capillaires ROLSITM pour réussir l'échantillonnage à des pressions inférieures à la pression du gaz vecteur du chromatographe (de l'ordre de 3 bar). Le système d'échantillonnage pour la phase liquide a fait l'objet d'un brevet d'amélioration.

Nous avons validé le nouveau dispositif par l'étude des systèmes binaires connus dans la littérature. Après l'étape de validation, de nouvelles données d'ELV de composés soufrés ont été mesurées. Ces données associées à celles recensées de la littérature ont permis la mise au point du modèle GC-PC-SAFT.

Le travail de thèse qui est présenté, s'inscrit dans le cadre d'une collaboration menée entre le Centre Thermodynamique des Procédés (Mines ParisTech) et la société Processium^a. Le manuscrit se divise en quatre chapitres distincts.

Dans le 1^{er} chapitre, nous présenterons le contexte général de ce travail. L'utilisation de modèles thermodynamiques prédictifs dans la conception d'une unité de séparation est illustrée. Nous ferons ensuite une discussion sur le choix du modèle prédictif utilisé (GC-PC-SAFT) pour les composés soufrés. La recherche bibliographique des données expérimentales pour le développement du modèle GC-PC-SAFT nous permet d'aboutir au besoin d'un nouvel équipement expérimental.

^a Fondée en 2002 à Lyon, Processium est une société indépendante, spécialisée dans la conception et développement de procédés et de produits. Siteweb : www.processium.com.

Le 2^{ème} chapitre concerne les aspects expérimentaux de la thèse. Nous commencerons par une étude bibliographique des techniques expérimentales adaptées à notre besoin. Après la comparaison des différentes techniques, nous décrirons en détail le nouveau dispositif choisi. La description du dispositif sera suivie par l'étape de validation.

Le 3^{ème} chapitre vise à présenter le modèle GC-PC-SAFT. Nous allons rappeler les grands principes du modèle PC-SAFT et les méthodes de contribution de groupes principalement rencontrées. Nous ferons une discussion sur le choix de la méthode de contribution de groupes, et finirons ce chapitre en introduisant la philosophie d'ajustement des paramètres des différents groupes.

Le 4^{ème} chapitre regroupe tous les résultats de modélisation obtenus dans cette thèse. Nous commencerons par présenter les méthodologies de traitement de corps purs permettant la détermination des paramètres de groupes. Les résultats de régression et de prédiction pour les corps purs seront ensuite présentés. Nous comparons notre modèle aux deux autres modèles prédictifs de type SAFT sur les propriétés de corps purs. Deux propriétés de mélanges (équilibre liquide-vapeur et enthalpie de mélange) sont prédites par notre modèle sans paramètre d'interaction binaire ($k_{ij} = 0$). Nous comparerons notre modèle GC-PC-SAFT avec un modèle qui couple une équation cubique et le modèle UNIFAC original⁸.

Enfin, nous terminons le manuscrit par la conclusion générale et les perspectives.

- (1) Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1224–1260.
- (2) Gross, J.; Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5510–5515.
- (3) Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Group Contribution Method with SAFT EOS Applied to Vapor Liquid Equilibria of Various Hydrocarbon Series. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *222–223*, 67–76.
- (4) NguyenHuynh, D.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Application of GC-SAFT EOS to Polar Systems Using a Segment Approach. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *264* (1–2), 62–75.
- (5) NguyenHuynh, D.; Falaix, A.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Predicting VLE of Heavy Esters and Their Mixtures Using GC-SAFT. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *264* (1–2), 184–200.
- (6) NguyenHuynh, D.; Passarello, J.-P.; de Hemptinne, J.-C.; Tobaly, P. Extension of Polar GC-SAFT to Systems Containing Some Oxygenated Compounds: Application to Ethers, Aldehydes and Ketones. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *307* (2), 142–159.
- (7) Rozmus, J.; de Hemptinne, J.-C.; Mougin, P. Application of GC-PPC-SAFT EoS to Amine Mixtures with a Predictive Approach. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *303* (1), 15–30.
- (8) Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1975**, *21* (6), 1086–1099.

1. Contexte de l'étude

1.1. Les composés soufrés dans l'industrie

Les composés soufrés sont répandus dans divers secteurs industriels, tels que la chimie, la biochimie, la pharmacie, l'agrochimie et la pétrochimie. Ils se trouvent sous différentes formes organiques (ex. mercaptan, sulfure, sulfarane etc.) et inorganiques (ex. H_2S , CS_2 , COS etc.). Nous nous intéressons aux **composés soufrés organiques**. Quelques exemples sont présentés :

- En biochimie, deux des 20 acides aminés protéinogènes contiennent un atome de soufre : la cystéine et la méthionine ¹ (Figure 1-1). Ces deux acides aminés sont les constituants élémentaires des protéines pour les êtres vivants. Ils peuvent être artificiellement synthétisés ^{2,3}. Les composés soufrés peuvent être aussi présents dans les intermédiaires de synthèse. La méthionine est très utilisée en Asie pour nourrir les volailles ⁴. La cystéine est également connue comme un additif alimentaire sous le numéro E920 ⁵.

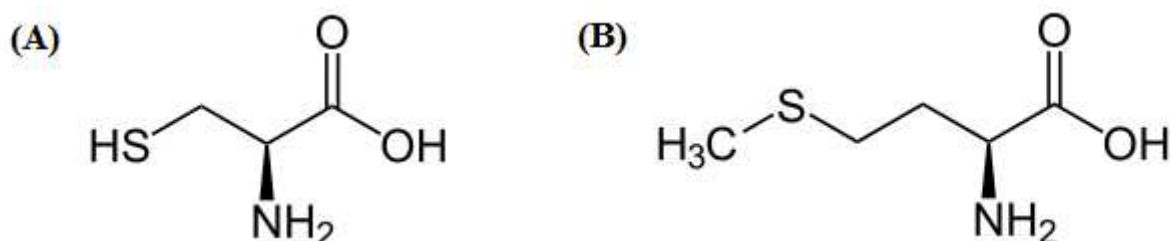


Figure 1-1. Structure de la cystéine (A) et de la méthionine (B)

- En industrie alimentaire, certaines des substances les plus sucrées sont dérivées des composés soufrés (ex. la saccharine, l'acésulfame-K et le cyclamate, voir la Figure 1-2). L'utilisation de ces édulcorants est autorisée en Europe pour donner une saveur sucrée aux denrées alimentaires ⁵.

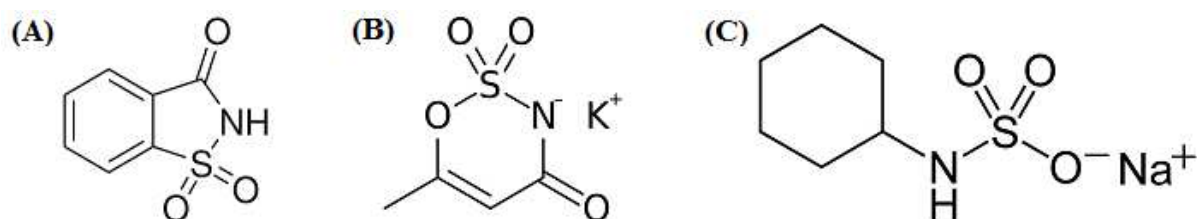


Figure 1-2. Structure de la saccharine (A), de l'acésulfame-K (B) et du cyclamate (C)

- En pharmaceutique, des familles d'antibiotiques telles que les pénicillines ⁶ et les sulfamidés ⁷ contiennent du soufre (voir la Figure 1-3). La production industrielle de ces antibiotiques s'est développée durant la seconde guerre mondiale. De nombreux dérivés sont utilisés pour lutter contre les maladies bactériennes telles que la tuberculose et la pneumonie.

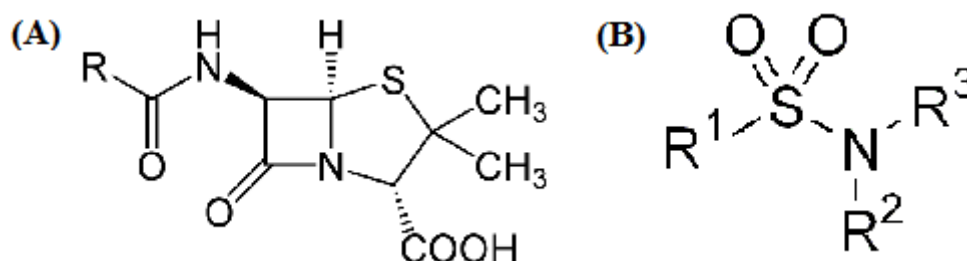


Figure 1-3. Structure générale de la pénicilline (A) et du sulfamidé (B)

- En agrochimie, la fumigation consiste à introduire un agent chimique permettant de protéger les cultures maraîchères des mauvaises herbes, vers et parasites. Le bromure de méthyle est un fumigant traditionnel. En raison de ses effets sur le réchauffement climatique et sur la couche d'ozone, il est soumis à des restrictions réglementaires. Le diméthyl disulfure (C₂H₅-S-C₂H₅) peut être une alternative potentielle ⁸, car il est naturellement présent dans l'environnement.

- Les ressources fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) issues de la décomposition d'êtres vivants contiennent des composés soufrés (ex. H₂S et mercaptans). Elles sont les principales sources d'énergie pour la société ⁹. Après combustion, les composés soufrés présents dans ces ressources se transforment en SO₂. Du fait que le SO₂ réagit avec l'eau, cela peut conduire à l'acidification des précipitations, et ainsi causer des dégâts sur les écosystèmes et les bâtiments. La législation à l'égard de la teneur en soufre des combustibles fossiles devient de plus en plus stricte depuis deux dernières décennies dans l'Union Européenne (ex. pour l'essence, 10 ppm en 2009 contre 50 ppm en 2005 et 150 ppm en 2000 ¹⁰⁻¹²). Cependant, de très faibles quantités d'odorisants soufrés sont souvent introduites dans des gaz pour prévenir les accidents éventuels en cas de fuite. Par exemple, le gaz naturel distribué par la société GrDF contient entre 15 et 40 mg/m³ de tétrahydrothiophène (No. CAS : 110-01-0) ¹³.

1.2. L'utilisation du diagramme de phases dans le génie des procédés

La thermodynamique est un pilier du génie des procédés. Le diagramme de phases renseigne des informations essentielles telles que : l'état physique de la matière, la composition des phases à l'équilibre, les effets de la température et la pression, le chemin à suivre pour la séparation des constituants, l'énergie nécessaire pour le changement de phases, etc. Ces informations permettent soit de concevoir un nouveau procédé (constitué de plusieurs opérations unitaires) soit d'optimiser un procédé existant selon différentes contraintes.

La conception et l'optimisation des procédés reposent sur les bilans des grandeurs extensives : la masse, l'énergie et la quantité de mouvement. Pour établir ces bilans, les propriétés thermophysiques des fluides sont indispensables. Les propriétés thermophysiques sont divisées en deux catégories : les propriétés de transport (viscosité, conductivité thermique etc.) et les propriétés **thermodynamiques** (masse volumique, enthalpie, entropie, capacité calorifique, équilibre entre phases, etc.). Nous pouvons citer le cas de la distillation pour illustrer l'emploi des bilans de matière et d'énergie.

La distillation est une opération unitaire pour séparer un mélange de substances dont les températures d'ébullition sont différentes. Un schéma typique de la colonne de distillation est présenté dans la Figure 1-4. Le mélange à séparer est introduit dans la colonne de distillation (alimentation). Les substances les plus volatiles s'enrichissent dans la vapeur (section d'enrichissement), mais s'épuisent dans le liquide (section d'épuisement). Une partie de la vapeur condensée en tête de la colonne est renvoyée, afin d'assurer la circulation à contre-courant du liquide et de la vapeur. Le liquide riche en substances les moins volatiles est partiellement rebouilli, et puis renvoyée vers la colonne.

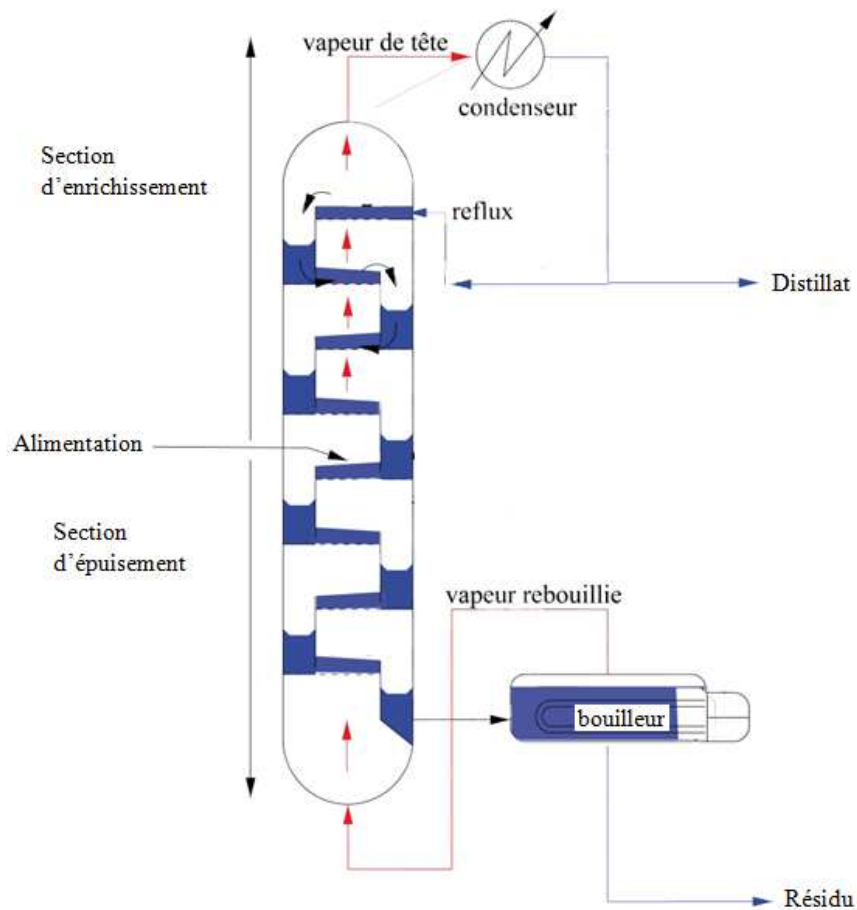


Figure 1-4. Schéma d'une colonne de distillation

Pour la séparation d'un mélange binaire, la méthode de McCabe-Thiele ¹⁴ est souvent utilisée pour pré-dimensionner la colonne de distillation. La colonne est assimilée à une superposition de plusieurs plateaux théoriques. Les phases sortant de chaque plateau théorique sont à l'**équilibre**. Nous admettons que le débit molaire de chaque phase (liquide et vapeur) est constant d'un plateau à l'autre. Les deux constituants ont des enthalpies de vaporisation molaires proches. Avec ces hypothèses, nous pouvons établir les bilans de matière pour les sections d'alimentation, d'enrichissement et d'épuisement. Les compositions des phases à l'équilibre sous les conditions opératoires (T et P) sont calculées par le modèle thermodynamique utilisé pour représenter le diagramme de phases du mélange. La Figure 1-5 illustre la méthode de McCabe-Thiele pour estimer le nombre de plateaux théoriques pour réussir la séparation.

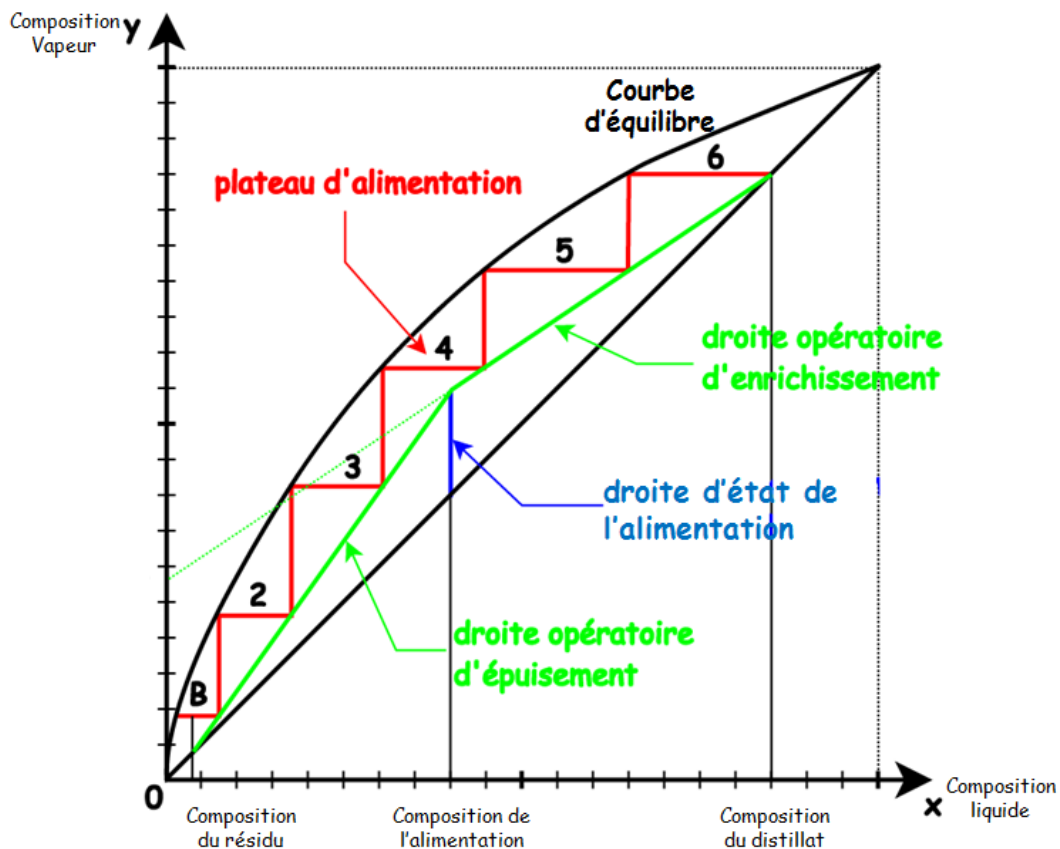


Figure 1-5. Illustration de la méthode McCabe-Thiele

Une autre méthode proposée par Ponchon et Savarit^{15,16} introduit le bilan enthalpique (d'énergie). Les débits molaires de chaque phase (liquide et vapeur) deviennent variables pour chaque plateau. En plus du diagramme Equilibre Liquide-Vapeur (ELV), la connaissance du diagramme enthalpique du mélange (enthalpie-composition) est indispensable pour l'application de cette méthode. Par cette méthode, nous pouvons aussi estimer les énergies à apporter au bouilleur et à dégager au condenseur à l'aide du diagramme enthalpique.

Le Tableau 1-1 présente les types de diagrammes de phases que requiert la conception de diverses unités de séparation. Etant donné que plus de 40% des crédits d'investissement sont dédiés aux équipements liés à la séparation dans une usine chimique¹⁷, l'utilisation du diagramme de phases joue aussi un rôle économique dans l'industrie.

Tableau 1-1. Types des diagrammes de phases nécessaires pour la conception ou l'optimisation des opérations unitaires (à partir de Kontogeorgis et Folas ¹⁸)

Opération unitaire	Type de diagramme de phases
Distillation	ELV
<i>Distillation azéotropique</i>	ELV, Equilibre Liquide-Liquide (ELL)
<i>Distillation extractive</i>	ELL
<i>Evaporation, séchage</i>	Equilibre Gaz-Liquide
Absorption	ELV
<i>Absorption avec un rebouilleur</i>	Equilibre Gaz-Liquide
<i>Stripping</i>	Equilibre Gaz-Liquide
Extraction	ELL
<i>Extraction par fluide supercritique</i>	Equilibre Gaz-Liquide et Solide-Gaz
Adsorption	Equilibre Vapeur-Solide Equilibre Liquide-Solide
Cristallisation	Equilibre Liquide-Solide (Vapeur)
Lixiviation	Equilibre Liquide-Solide
Bio-séparation	ELL
<i>Extraction par systèmes biphasiques aqueux</i>	
<i>Extraction liquide-liquide par micelles inverses</i>	

En réalité, les mélanges rencontrés dans l'industrie sont multi-composants. Pour résoudre les bilans, des outils numériques sont indispensables. De nos jours, la simulation du procédé est une étape essentielle pour la conception et l'optimisation de procédés. Les modèles thermodynamiques sont sollicités pour déterminer les propriétés thermodynamiques hors ou à l'équilibre. Le développement des modèles thermodynamiques nécessite non seulement de solides connaissances théoriques concernant les interactions moléculaires, mais aussi de disposer d'un minimum de données expérimentales (souvent de type équilibre entre phases) afin d'ajuster les paramètres du modèle et le valider.

Dans le cas des composés soufrés, toutes les données expérimentales (souvent de type équilibre entre phases) ne peuvent pas être mesurées pour plusieurs raisons. La complexité des mélanges industriels entraîne un nombre important de systèmes à étudier. La difficulté d'avoir certains produits suffisamment purs et/ou en quantité suffisante ne permet pas

d'effectuer toutes les mesures demandées. Pour pallier ces problèmes, l'utilisation des modèles thermodynamiques « prédictifs » s'avère être une alternative.

1.3. Choix de notre modèle prédictif

Les modèles prédictifs sont basés soit sur le principe des états correspondants, soit sur le principe de contribution de groupes.

1.3.1. Principe des états correspondants

Le principe des états correspondants repose sur l'hypothèse que le potentiel d'interaction (ex. le potentiel de Lennard-Jones) peut être décrit en fonction des coordonnées réduites (T_r et P_r). Autrement dit, les écarts à la loi des gaz parfaits ne dépendent que des coordonnées réduites¹⁹. Il s'applique en premier lieu aux corps purs, mais a été étendue aux mélanges. Pitzer et al.²⁰ ont premièrement défini le facteur acentrique ω permettant de rendre compte l'écart à la sphéricité des molécules :

$$\omega = -\log \left. \frac{P_{sat}}{P_c} \right|_{T_r=0,7} - 1 \quad \text{Eq. 1-1}$$

où P_{sat} est la tension de vapeur et P_c est la pression critique. Pitzer et al.²⁰ ont introduit le facteur acentrique dans son équation comme troisième paramètre :

$$Z(T_r, P_r, \omega) = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad \text{Eq. 1-2}$$

$Z^{(0)}$ est le facteur de compressibilité du fluide simple et $Z^{(1)}$ est la déviation par rapport au comportement de ce fluide simple. Un autre exemple d'application est le modèle proposé par Lee et Kesler²¹ pour des composés non polaires. Les auteurs ont également suggéré l'extension du modèle aux mélanges, en définissant des coordonnées « pseudo-critiques ». L'application aux composés polaires a besoin d'un paramètre supplémentaire dit « facteur de polarité » (FP , Eq. 1-4) et d'un troisième terme dans l'Eq. 1-2²²⁻²⁴.

$$FP = \log \left. \frac{P_{sat}}{P_c} \right|_{T_r=0,6} + 1,7\omega + 1,552 \quad \text{Eq. 1-3}$$

Pour les EdEs cubiques, l'estimation des paramètres à partir de T_r et ω est une application implicite du principe des états correspondants (ex. la fonction alpha généralisée de l'EdE de SRK²⁵).

Généralement, le principe des états correspondants s'applique pour les fluides de la même famille. En revanche, son application sur deux familles différentes devient difficile,

surtout si elles sont de natures très différentes (ex. les alcools et les alcanes). La connaissance précise des coordonnées critiques, ainsi que d'autres propriétés de corps purs (souvent ω), est indispensable pour utiliser le principe des états correspondants. Néanmoins, ces propriétés ne sont pas toujours disponibles pour les composés soufrés. D'ailleurs, lors de l'extension du principe des états correspondants à des composés de haut poids moléculaire, il conviendrait d'analyser les interactions moléculaires en termes d'interactions entre les groupes constitutifs de la molécule et de tenir compte de sa taille et de sa forme ¹⁹.

1.3.2. Principe de contribution de groupes

Le principe de contribution de groupes consiste à découper une molécule en différents groupes prédéfinis, et à déduire les paramètres de la molécule (i.e. le corps pur) et/ou les paramètres d'interaction avec une autre molécule à partir de ceux des groupes constituants. Ainsi, des propriétés thermodynamiques de corps purs et/ou mélanges sont prédites.

Pour la prédiction des propriétés thermodynamiques de corps purs, des corrélations empiriques ont été proposés dans la littérature (ex. Lydersen ²⁶, Joback et Reid ²⁷, Marrero-Morejon et Pardillo-Fontdevila ²⁸ etc.). Nous présentons brièvement la méthode de Joback et Reid ²⁷ pour l'illustration. Les expressions pour estimer les coordonnées critiques sont les suivantes :

$$T_c [K] = T_{\text{ébullition}} \left[0,584 + 0,964 \sum_i N_i T_{c,i} - \left(\sum_i N_i T_{c,i} \right)^2 \right]^{-1} \quad \text{Eq. 1-4}$$

$$P_c [\text{bar}] = \left[0,113 + 0,0032 N_{\text{atome}} - \sum_i N_i P_{c,i} \right]^{-2} \quad \text{Eq. 1-5}$$

$$v_c [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 17,5 + \sum_i N_i v_{c,i} \quad \text{Eq. 1-6}$$

Dans ces relations ci-dessus, N_i le nombre du groupe i dans la molécule en question et N_{atome} est le nombre d'atomes dans la molécule. $T_{c,i}$, $P_{c,i}$ et $v_{c,i}$ sont respectivement les contributions du groupe i aux propriétés correspondantes. La température d'ébullition à 1 atm ($T_{\text{ébullition}}$) peut être expérimentalement déterminée ou estimée par la méthode de Joback et Reid ²⁷ par :

$$T_{\text{ébullition}} [K] = 198 + \sum_i N_i T_{\text{ébullition},i} \quad \text{Eq. 1-7}$$

Ayant tous les paramètres des groupes constituants de la molécule, les coordonnées critiques peuvent être prédites. Noter que l'utilisation de ce type de corrélations pourrait être

une alternative pour appliquer le principe des états correspondants aux composés dont les propriétés ne sont pas disponibles.

En plus des corrélations empiriques, il existe des modèles thermodynamiques prédictifs dédiés aux propriétés de mélanges :

- des modèles de coefficient d'activité, tels que UNiversal Functional Activity Coefficient (UNIFAC) ²⁹ et ses variantes ^{30,31} ;
- des EdEs cubiques soumises à la conception de contribution de groupes, comme Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK) ³² et Predictive Peng-Robinson (PPR78) ³³ ;
- le couplage d'une EdE de la famille Statistical Associating Fluid Theory (ex. SAFT original ^{34,35}, LJ-SAFT ³⁶, SAFT-VR ^{37,38} et PC-SAFT ^{39,40}) et une méthode de contribution de groupes ⁴¹⁻⁴⁵.

Hajiw et al. ⁴⁶ ont proposé récemment une extension de l'EdE PPR78 (dit « GC-PR-CPA ») en introduisant le terme associatif de l'EdE Cubic Plus Association (CPA) ⁴⁷.

1.3.3. Discussion sur le choix du modèle prédictif

Les composés soufrés organiques sont essentiellement constitués des groupes hydrocarbonés et soufrés. Les différents types d'interactions moléculaires (notamment l'association et la multipolarité) sont plus faciles à traiter par le principe de contribution de groupes. Dans la littérature, l'application du principe de contribution de groupes aux mélanges est plus développée que le principe des états correspondants. D'ailleurs, le manque de connaissance des coordonnées critiques pour les composés soufrés organiques conduit également à éviter l'utilisation du principe des états correspondants. Un autre avantage du principe de contribution de groupes est la flexibilité de la façon de découper les molécules. A titre d'exemple dans le cadre de composés soufrés, le 1-propanethiol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$) est *a priori* découpé en groupes CH_3 , CH_2 et SH . Toutefois, les modèles UNIFAC ²⁹⁻³¹ suggèrent de regrouper les groupes CH_2 et SH comme un groupe entier CH_2SH . Il se peut que cette façon de découpage donne de meilleurs résultats, malgré le manque de sens physique.

Cependant, le point faible des modèles basés sur le principe de contribution de groupes réside dans leur incapacité à prendre en considération les isomères ou la formation de cycle lorsque les chaînes carbonées sont longues.

Les modèles UNIFAC ²⁹⁻³¹ sont parmi les modèles prédictifs les plus utilisés dans le monde industriel, en raison de la disponibilité des paramètres de groupes. Deux catégories de

groupes sont définies. Le traitement des interactions moléculaires nécessite des paramètres d'interactions entre les « groupes principaux ». Ces paramètres d'interaction doivent être ajustés à partir de nombreuses données expérimentales de mélanges (souvent de type ELV et enthalpie d'excès). Les paramètres géométriques de molécules sont déduits à partir des paramètres de « sous-groupes ». Nous ferons une présentation brève du modèle UNIFAC original²⁹ dans le paragraphe 4.5.1.

Les EdEs cubiques sont largement employées grâce à leurs simplicités et leurs fiabilités. Lors des traitements des molécules associatives et/ou polaires, des adaptations spécifiques sont requises aux niveaux de la fonction alpha (pour les corps purs) et des règles de mélange. Ces adaptations entraînent le besoin des données expérimentales de corps purs et de mélanges pour ajuster les paramètres. La prise en compte des différents types d'interactions moléculaires reste implicite.

Le développement des EdEs SAFT repose sur la mécanique statistique. Ces EdEs permettent de prendre en considération explicitement les divers types d'interactions moléculaires (ex. la dispersion, l'association, la multipolarité etc.). Ces derniers sont présents dans les corps purs de composés soufrés et/ou les mélanges contenant des composés soufrés. Les EdEs SAFT nous semblent ainsi plus adaptées à l'étude des composés soufrés.

Dans ce travail, nous avons retenu l'EdE PC-SAFT et la méthode de contribution de groupes initialement proposée par Tamouza et al.⁴³ (nommé « GC-PC-SAFT ») pour étudier les composés soufrés. Le lecteur est invité à lire le Chapitre 3 pour plus de détails sur l'EdE PC-SAFT et la méthode de contribution de groupes.

Pour le développement de l'EdE GC-PC-SAFT, ainsi que d'autres modèles prédictifs, il est indispensable de disposer de données pour ajuster les paramètres et valider les modèles. Ces données sont souvent de type équilibres liquide-vapeur (ELV) de corps purs (tension de vapeur P_{sat} et masse volumique liquide à saturation $\rho_{liq.sat}$) et de mélanges. La démarche consiste à ajuster les paramètres de groupes sur les données de corps purs (P_{sat} et $\rho_{liq.sat}$), à prédire les données de corps purs non comprises lors de l'ajustement et à prédire les ELV de mélanges.

1.4. Recherche bibliographique des données expérimentales.

Dans cette étude, nous avons visé deux familles représentatives de composés soufrés : les sulfures R-S-R' et les 1-mercaptans R-SH. Les solvants éventuellement présents avec ces composés soufrés, les *n*-alcane et les 1-alcools, sont aussi ciblés dans la recherche bibliographique des données expérimentales.

Nous avons limité notre recherche sur les molécules ayant au maximum 20 atomes de carbones. Cette limite n'implique toutefois pas la limite du modèle prédictif. Les deux premiers représentants des 1-mercaptans et des 1-alcools ont été exclus de la recherche, car ils ne sont pas soumis à la méthode de contribution de groupes (voir le paragraphe 3.5). Les données des *n*-alcane purs n'ont pas été recensées, car ils ne sont pas retraités dans ce travail. En effet, nous avons repris les paramètres des groupes hydrocarbonés (CH₃, CH₂ et CH) tel qu'ils sont ajustés par Tamouza et al.⁴³.

En ce qui concerne les données d'ELV de mélange, nous nous sommes focalisés sur 4 types de systèmes binaires : sulfure + *n*-alcane, sulfure + 1-alcool, 1-mercaptan + *n*-alcane et 1-mercaptan + 1-alcool. Pour la recherche des données des systèmes contenant les *n*-alcane, le méthane et l'éthane ont été exclus (voir le paragraphe 3.5).

1.4.1. Corps purs

Nous avons effectué la recherche bibliographique des données de corps purs dans la base de données du NIST⁴⁸. Le résultat de la recherche bibliographique est présenté dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2. Récapitulatif des données de corps purs recensées

	Corps pur	No. CAS	Structure	P_{sat}		$\rho_{liq,sat}$	
				Nb. pt.	$T (T_r) [K]$	Nb. pt.	$T (T_r) [K]$
1-Mercaptan	1-Propanethiol	107-03-9	C3-SH	68	284,6 (0,53) – 383,1 (0,71)	19	273,1 (0,51) – 323,0 (0,60)
	1-Butanethiol	109-79-5	C4-SH	37	323,1 (0,57) – 408,8 (0,72)	11	273,1 (0,48) – 303,1 (0,53)
	1-Pentanethiol	110-66-7	C5-SH	23	330,0 (0,55) – 439,4 (0,73)	6	273,1 (0,46) – 298,1 (0,50)
	1-Hexanethiol	111-31-9	C6-SH	30	345,0 (0,55) – 467,6 (0,75)	2	273,1 (0,44) – 298,1 (0,48)
	1-Heptanethiol	1639-9-4	C7-SH	35	273,0 (0,42) – 471,7 (0,73)	3	273,1 (0,42) – 298,1 (0,46)
	1-Octanethiol	111-88-6	C8-SH	7	359,1 (0,54) – 472,2 (0,71)	3	273,1 (0,41) – 298,1 (0,45)
	1-Nonanethiol	1455-21-6	C9-SH	6	365,3 (0,54) – 493,3 (0,72)	2	273,1 (0,40) – 298,1 (0,44)
	1-Décanethiol	143-10-2	C10-SH	4	283,0 (0,41) – 367,1 (0,53)	0	--
	1-Dodécanethiol	112-55-0	C12-SH	7	544,5 (0,75) – 729,8 (1,00)	0	--
Sulfure	Diméthyle sulfure	75-18-3	C1-S-C1	57	250,6 (0,50) – 501,0 (1,00)	36	273,0 (0,54) – 502,1 (1,00)
	Ethyle méthyle sulfure	624-89-5	C1-S-C2	42	247,8 (0,46) – 373,9 (0,70)	4	293,1 (0,55) – 298,1 (0,56)
	Méthyle propyle sulfure	3877-15-4	C1-S-C3	23	309,6 (0,55) – 378,1 (0,67)	5	293,1 (0,52) – 303,1 (0,54)
	Diéthyle sulfure	352-93-2	C2-S-C2	100	283,0 (0,51) – 556,9 (1,00)	40	273,0 (0,49) – 546,0 (0,98)
	Butyle méthyle sulfure	628-29-5	C1-S-C4	26	301,7 (0,51) – 435,8 (0,73)	0	--
	Ethyle propyle sulfure	4110-50-3	C2-S-C3	20	331,7 (0,57) – 398,5 (0,68)	2	293,1 (0,50) – 298,1 (0,51)
	Méthyle pentyle sulfure	1741-83-9	C1-S-C5	10	321,2 (0,55) – 349,7 (0,59)	0	--
	Butyle éthyle sulfure	638-46-0	C2-S-C4	29	316,1 (0,52) – 422,7 (0,69)	2	293,1 (0,48) – 298,1 (0,49)
	Diproyle sulfure	111-47-7	C3-S-C3	28	350,4 (0,58) – 426,5 (0,70)	7	293,1 (0,48) – 298,1 (0,49)
	Dibutyle sulfure	544-40-1	C4-S-C4	54	254,6 (0,39) – 469,74 (0,72)	3	298,1 (0,46)
	Ethyle octyle sulfure	3698-94-0	C2-S-C8	23	375,4 (0,54) – 544,9 (0,78)	7	323,1 (0,46) – 473,1 (0,67)

	Dipentyle sulfure	1741-83-9	C5-S-C5	12	345,7 (0,49) – 381,6 (0,54)	1	293,1 (0,42)
	Dihexyle sulfure	6294-31-1	C6-S-C6	19	294,6 (0,40) – 452,31 (0,62)	1	293,1 (0,40)
	Diheptyle sulfure	629-65-2	C7-S-C7	0	--	2	298,1 (0,39)
	Diocyle sulfure	2690-08-6	C8-S-C8	21	335,2 (0,43) – 550,0 (0,70)	1	298,1 (0,38)
1-alcool	1-Propanol	71-23-8	C3-OH	1243	229,9 (0,43) – 536,8 (1,00)	502	145,6 (0,27) – 483,8 (0,90)
	1-Butanol	71-36-3	C4-OH	1058	273,1 (0,49) – 562,9 (1,00)	562	192,4 (0,34) – 562,9 (1,00)
	1-Pentanol	71-41-0	C5-OH	279	273,1 (0,47) – 513,8 (0,88)	248	194,7 (0,33) – 585,1 (1,00)
	1-Hexanol	111-27-3	C6-OH	386	253,4 (0,41) – 440,1 (0,72)	230	222,7 (0,36) – 553,1 (0,90)
	1-Heptanol	111-70-6	C7-OH	191	258,3 (0,41) – 450,1 (0,71)	132	237,7 (0,38) – 573,1 (0,91)
	1-Octanol	111-87-5	C8-OH	319	273,3 (0,42) – 554,0 (0,85)	179	259,2 (0,40) – 643,1 (0,99)
	1-Nonanol	143-8-8	C9-OH	85	273,1 (0,41) – 494,5 (0,74)	56	268,2 (0,40) – 613,1 (0,92)
	1-Décanol	112-30-1	C10-OH	169	280,0 (0,41) – 528,3 (0,77)	105	277,8 (0,41) – 653,1 (0,95)
	1-Undécanol	112-42-5	C11-OH	45	312,9 (0,44) – 515,9 (0,73)	21	293,0 (0,42) – 358,0 (0,51)
	1-Dodécanol	112-53-8	C12-OH	117	300,0 (0,42) – 549,6 (0,76)	74	293,1 (0,41) – 598,1 (0,83)
	1-Tridécanol	112-70-9	C13-OH	39	307,0 (0,42) – 475,6 (0,65)	3	313,1 (0,43) – 333,1 (0,45)
	1-Tétradécanol	112-72-1	C14-OH	69	312,3 (0,42) – 585,3 (0,78)	23	293,1 (0,39) – 573,0 (0,77)
	1-Pentadécanol	629-76-5	C15-OH	30	319,4 (0,42) – 453,2 (0,60)	4	295,5 (0,39) – 333,1 (0,44)
	1-Hexadécanol	36653-82-4	C16-OH	80	327,9 (0,43) – 598,2 (0,78)	32	321,1 (0,42) – 573,0 (0,74)
	1-Octadécanol	111-87-5	C18-OH	57	344,0 (0,44) – 574,3 (0,73)	20	332,1 (0,42) – 573,0 (0,73)
	1-Icosanol	629-96-9	C20-OH	4	451,1 (0,56) – 519,6 (0,64)	0	--

L'analyse détaillée du Tableau 1-2 nous indique qu'il manque des données pour les sulfures et les 1-mercaptans, surtout des données de masse volumique liquide. Ainsi, pour le développement du modèle GC-PC-SAFT, nous avons calculé ces données à partir des corrélations empiriques fournies par le DIPPR⁴⁹ et l'ouvrage de Yaws⁵⁰. La discussion au sujet de l'utilisation de corrélations empirique sera apportée dans le Chapitre 4.

1.4.2. Mélanges

La recherche des données d'ELV de mélanges a été effectuée dans les bases de données du NIST⁴⁸ et de DETHERM⁵¹, ainsi que dans des revues scientifiques accessibles sur les plateformes de publication : Science Direct, American Chemical Society et Springer. Le résultat de la recherche est présenté dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3. Récapitulatif des données d'ELV de mélanges recensées

Composé 1	Composé 2	T [K]	P [bar]	x_1	Référence
C3-SH	nC4	343,1 – 383,1	1,1 – 18,5	0 – 1	Gile et al. ⁵²
	nC6	323,1 – 373,1	0,6 – 2,6	0 – 0,20	Kilner et al. ⁵³
C4-SH	nC6	323,1 – 372,6	0,5 – 2,4	0 – 0,15	Kilner et al. ⁵³
C1-S-C1	nC3	293,9 – 312,8	0,6 – 13,5	0 – 1	Haimi et al. ⁵⁴
	nC4	317,4	1,3 – 4,2	0 – 1	Haimi et al. ⁵⁵
C2-S-C2	nC4	317,6	0,2 – 4,2	0 – 1	Dell'Era et al. ⁵⁶
	nC6	323,1 – 338,1	0,2 – 0,9	0 – 1	Sapei et al. ⁵⁷
	nC7	353,1 – 363,1	0,6 – 1,0	0 – 1	Sapei et al. ⁵⁸
	C3-OH	358,1	0,6 – 1,0	0 – 1	Sapei et al. ⁵⁹

Nous constatons que les données d'ELV de mélanges sont rares dans la littérature, notamment pour les systèmes comprenant les 1-mercaptans et sulfures ayant plus de 4 carbones. De plus, un seul système comportant un 1-alcool est disponible. Nous supposons que ce manque de données est vraisemblablement dû aux toxicités élevées et réactivités chimiques des sulfures et des mercaptans. Cela induit des conditions de manipulation contraignantes et coûteuses dont peu de laboratoire dispose. Des équipements de mesures adaptés et le personnel formé sont ainsi indispensables.

1.5. Remarques conclusives

A travers les paragraphes précédents, nous avons montré l'intérêt d'utiliser les modèles thermodynamiques prédictifs pour la conception ou l'optimisation des procédés où les composés soufrés sont impliqués. Nous avons sélectionné une EdE de type SAFT associée à une méthode de contribution de groupes. Cette combinaison nous paraît la plus adaptée, étant donné la structure des molécules soufrées et les divers types d'interactions moléculaires présents.

Le développement et la validation des modèles prédictifs nécessitent des données expérimentales. La recherche bibliographique nous a permis de mettre en évidence un manque de données d'ELV (de corps purs et de mélanges) concernant les composés soufrés.

La nécessité de données d'ELV de mélanges pour la validation du modèle nous a conduit à développer un dispositif expérimental adapté. Parmi les données recensées, les pressions sont principalement comprises entre 0,2 et 5 bar. Mais elles augmentent aussi dans des mélanges comprenant des alcanes gazeux (propane et *n*-butane). Dans notre cas, les pressions seront d'autant plus faibles, car nous souhaitons étudier les composés ayant de plus longues chaînes de carbones. Ainsi pour le nouveau dispositif, nous avons défini la plage de pression opérationnelle **entre 0,1 et 10 bar**.

Références du Chapitre 1

- (1) Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 94th Edition*; CRC Press Taylor & Francis Group: USA, 2013.
- (2) Martens, J.; Offermanns, H.; Scherberich, P. Facile Synthesis of Racemic Cysteine. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20 (8), 668–668.
- (3) Barger, G.; Weichselbaum, T. E. A New Synthesis of Methionine. *Biochem. J.* **1931**, 25 (4), 997–1000.
- (4) Arkema. Industrie alimentaire et agrochimie <http://www.arkema.com/fr/produits/marches/industrie-alimentaire-et-agrochimie/index.html> (consulté le 5 janvier 2016).
- (5) Parlement européen et du Conseil. Règlement (UE) No. 1129/2011 de La Commission. Le 11 novembre 2011.
- (6) Demirdjian, H. La pénicilline I. Découverte d'un antibiotique <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-penicilline-i-decouverte-dun-antibiotique-960> (consulté le 5 janvier 2016).
- (7) Sulfonamide class antibiotics <http://chemicalland21.com/info/SULFONAMIDE%20CLASS%20ANTIBIOTICS.htm> (consulté le 5 janvier 2016).
- (8) Fritsch, J. Dimethyl Disulfide as a New Chemical Potential Alternative to Methyl Bromide in Soil Disinfestation in France. In *Acta Horticulturae*; International Society for Horticultural Science (ISHS), Leuven, Belgium, 2005; pp 71–76.
- (9) Eurostat. Energy. In *Europe in figures - Eurostat yearbook 2012*; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2013.
- (10) Parlement européen et du Conseil. Directive 98/70/CE. Le 13 octobre 1998.
- (11) Parlement européen et du Conseil. Directive 2003/17/CE. Le 3 mars 2003.
- (12) Parlement européen et du Conseil. Directive 2009/30/CE. Le 16 janvier 2009.
- (13) GrDF. Les Prescriptions Techniques Du Distributeur GrDF. mars 2009.
- (14) McCabe, W. L.; Thiele, E. W. Graphical Design of Fractionating Columns. *Ind. Eng. Chem.* **1925**, 17 (6), 605–611.
- (15) Ponchon, M. Etude Graphique de La Distillation Fractionnée Industrielle. *Tech. Mod.* **1921**, 13, 20–24.
- (16) Savarit, R. In *Arts Métiers*; 1922; pp 65, 142, 178, 241, 266, 307.
- (17) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. de. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA, 1998.
- (18) Kontogeorgis, G. M.; Folas, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*; Wiley: Chichester, U.K., 2010.
- (19) Vidal, J. *Thermodynamique: Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*; Editions Technip: Paris, 1997.
- (20) Pitzer, K. S.; Lippmann, D. Z.; Curl, R. F.; Huggins, C. M.; Petersen, D. E. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization1. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (13), 3433–3440.
- (21) Lee, B. I.; Kesler, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE J.* **1975**, 21 (3), 510–527.
- (22) Halm, R. L.; Stiel, L. I. Saturated-Liquid and Vapor Densities for Polar Fluids. *AIChE J.* **1970**, 16 (1), 3–8.
- (23) Stipp, G. K.; Bai, S. D.; Stiel, L. I. Compressibility Factor of Polar Fluids in the Gaseous and Liquid Regions. *AIChE J.* **1973**, 19 (6), 1227–1233.

- (24) Wu, G. Z. A.; Stiel, L. I. A Generalized Equation of State for the Thermodynamic Properties of Polar Fluids. *AIChE J.* **1985**, 31 (10), 1632–1644.
- (25) Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27 (6), 1197–1203.
- (26) Lydersen, A. L. Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions. *Univ Wis Coll Eng Exp Sta Rept* **1955**, 7.
- (27) Joback, K. G.; Reid, R. C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. *Chem. Eng. Commun.* **1987**, 57 (1-6), 233–243.
- (28) Marrero-Morejón, J.; Pardillo-Fontdevila, E. Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions. *AIChE J.* **1999**, 45 (3), 615–621.
- (29) Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1975**, 21 (6), 1086–1099.
- (30) Weidlich, U.; Gmehling, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and γ_{∞} . *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26 (7), 1372–1381.
- (31) Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26 (11), 2274–2286.
- (32) Holderbaum, T.; Gmehling, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilib* **1991**, 70 (2–3), 251–265.
- (33) Jaubert, J.-N.; Mutelet, F. VLE Predictions with the Peng–Robinson Equation of State and Temperature Dependent Kij Calculated through a Group Contribution Method. *Fluid Phase Equilib* **2004**, 224 (2), 285–304.
- (34) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids. *Fluid Phase Equilib* **1989**, 52, 31–38.
- (35) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29 (8), 1709–1721.
- (36) Banaszak, M.; Chiew, Y. C.; O'Lenick, R.; Radosz, M. Thermodynamic Perturbation Theory: Lennard-Jones Chains. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100 (5), 3803–3807.
- (37) Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N. Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106 (10), 4168–4186.
- (38) Galindo, A.; Davies, L. A.; Gil-Villegas, A.; Jackson, G. The Thermodynamics of Mixtures and the Corresponding Mixing Rules in the SAFT-VR Approach for Potentials of Variable Range. *Mol. Phys.* **1998**, 93 (2), 241–252.
- (39) Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 1224–1260.
- (40) Gross, J.; Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 5510–5515.
- (41) Gross, J.; Spuhl, O.; Tumakaka, F.; Sadowski, G. Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42 (6), 1266–1274.
- (42) Vijande, J.; Piñeiro, M. M.; Bessièrès, D.; Saint-Guirons, H.; Legido, J. L. Description of PVT Behaviour of Hydrofluoroethers Using the PC-SAFT EOS. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6 (4), 766–770.
- (43) Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Group Contribution Method with SAFT EOS Applied to Vapor Liquid Equilibria of Various Hydrocarbon Series. *Fluid Phase Equilib* **2004**, 222–223, 67–76.
- (44) Tihic, A.; Kontogeorgis, G. M.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Constantinou, L. A Predictive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State: Application to Polymer Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (15), 5092–5101.

- (45) Lymeriadis, A.; Adjiman, C. S.; Galindo, A.; Jackson, G. A Group Contribution Method for Associating Chain Molecules Based on the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT- γ). *J. Chem. Phys.* **2007**, 127 (23), 234903.
- (46) Hajiw, M.; Chapoy, A.; Coquelet, C. Hydrocarbons – Water Phase Equilibria Using the Cpa Equation of State with a Group Contribution Method. *Can. J. Chem. Eng.* **2014**, 93 (2), 432–442.
- (47) Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35 (11), 4310–4318.
- (48) *ThermoDataEngine*; National Institute of Standards and Technology: USA, 2008.
- (49) Daubert, T. E.; Danner, R. P.; Sibul, H. M.; Stebbins, C. C. *DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties*; Design Institute for Physical Property Data, AIChE: New York, NY, 1993.
- (50) Yaws, C. *Chemical Properties Handbook*; McGraw-Hill: USA, 1999.
- (51) DETHERM. Information Systems and Databases <http://i-systems.dechema.de/detherm/mixture.php?PHPSESSID=21c48hgrn9r009fghi1jv0nj0dc2ph7j> (consulté le 5 janvier 2016).
- (52) Giles, N. F.; Wilson, L. C.; Wilson, G. M.; Wilding, W. V. Phase Equilibria on Eight Binary Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42 (6), 1067–1074.
- (53) Kilner, J.; McBain, S. E.; Roffey, M. G. (Vapour+liquid) Equilibria of (methanethiol or Ethanethiol or Propan-1-Thiol or Butan-1-Thiol+ N-Hexane or N-Decane or Toluene or Water) for Mole Fractions $X = 0$ to 0.2 of Thiol at Temperatures between 323 and 373 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1990**, 22 (2), 203–210.
- (54) Haimi, P.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Alopaeus, V. Infinite Dilution Activity Coefficient and Vapour Liquid Equilibrium Measurements for Dimethylsulphide and Tetrahydrothiophene with Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib* **2010**, 295 (1), 17–25.
- (55) Haimi, P.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Pakkanen, M.; Aittamaa, J.; Keskinen, K. I. Isothermal Binary Vapour–liquid Equilibrium for Butanes and Butenes with Dimethylsulphide. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 266 (1–2), 143–153.
- (56) Dell’Era, C.; Pokki, J.-P.; Uusi-Kyyny, P.; Pakkanen, M.; Alopaeus, V. Vapour–liquid Equilibrium for the Systems Diethyl Sulphide + 1-Butene, +cis-2-Butene, +2-Methylpropane, +2-Methylpropene, +n-Butane, +trans-2-Butene. *Fluid Phase Equilib* **2010**, 291 (2), 180–187.
- (57) Sapei, E.; Zaytseva, A.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Aittamaa, J. Vapor–Liquid Equilibrium for Binary System of Diethyl Sulfide + N-Hexane at (338.15 and 323.15) K and Diethyl Sulfide + 1-Hexene at (333.15 and 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52 (2), 571–576.
- (58) Sapei, E.; Zaytseva, A.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Aittamaa, J. Vapor–Liquid Equilibrium for Binary System of Diethyl Sulfide + N-Heptane and Diethyl Sulfide + 2,2,4-Trimethylpentane at (363.15 and 353.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52 (1), 192–198.
- (59) Sapei, E.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Pokki, J.-P.; Alopaeus, V. Phase Equilibria on Binary Systems Containing Diethyl Sulfide. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 301 (2), 200–205.

2. Développement du nouveau dispositif

Ce chapitre décrit le nouveau dispositif expérimental développé pour la mesure d'Équilibres Liquide-Vapeur (ELV) **entre 0,1 et 10 bar**. Cette plage de pression a été choisie en fonction des données recensées de la littérature. Nous commencerons par une revue des différentes techniques de mesures des ELV existantes. Puis, nous décrirons le nouveau dispositif et la procédure expérimentale. Pour tester le dispositif, nous avons mesuré les équilibres liquide-vapeur de 4 systèmes binaires connus et comparé nos mesures avec celles issues de la littérature.

2.1. Etude bibliographique des techniques de mesures d'ELV

Depuis 2002, Dohrn et ses collaborateurs¹⁻³ publient de manière régulière une série d'études bibliographiques des techniques expérimentales pour l'étude des équilibres entre phases à haute pression. Ils ont recueilli les articles comprenant au minimum un point de données à pression supérieure ou égale à 10 bar (seuil de « haute pression » choisi par les auteurs). Par convention, nous avons considéré le plafond de « **basse pression** » à 1 bar et le domaine de « **moyenne pression** » entre 1 et 10 bar.

En ce qui concerne les techniques de mesures d'ELV à basse et moyenne pressions et à notre connaissance, il existe peu d'études bibliographiques récentes (après l'année 2000). Nous pouvons citer l'article de Malanowski⁴ en 1982 sur l'ébulliométrie et celui d'Abbott⁵ en 1986 concernant les techniques de mesures d'ELV à pression inférieure à 5 bar. Dans l'ouvrage de Raal et Mühlbauer⁶ (publié en 1997), un chapitre est dédié à la mesure d'ELV à basse pression.

Il existe plusieurs manières pour classer les différentes techniques expérimentales. Nous pouvons les différencier selon la mise en circulation ou non des phases (dynamique ou statique), selon que les phases soient en circuit ouvert ou fermé et selon que les phases soient analysées ou non (analytique ou synthétique). Ce dernier critère est retenu par Dohrn et ses collaborateurs¹⁻³. Les techniques de mesures sont classées en deux catégories principales :

- Méthodes analytiques (An) : les différentes phases en équilibre sont analysées au moyen d'un dispositif analytique de type chromatographie, réfractométrie, spectroscopie, densimétrie etc.
- Méthodes synthétiques (Syn) : la composition globale du mélange est à priori connue (mélange « synthétisé »).

La classification raffinée des techniques est présentée dans la Figure 2-1.

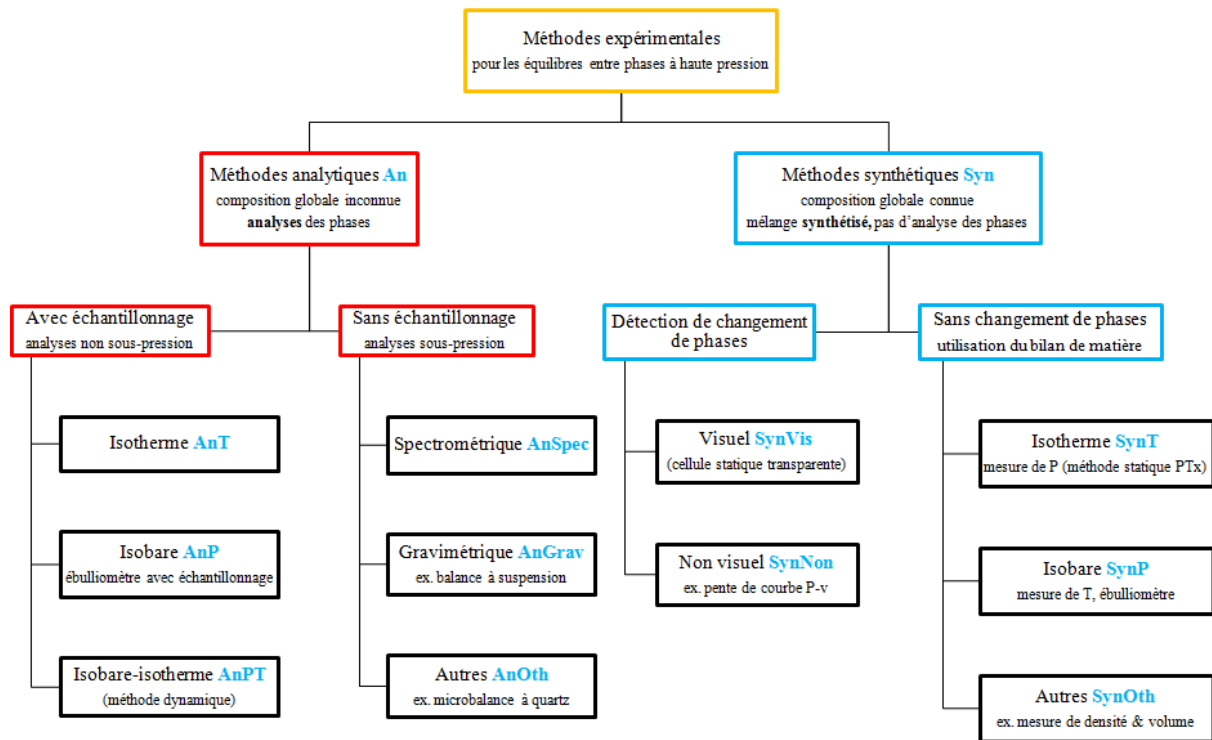


Figure 2-1. Classification des techniques de mesures des équilibres entre phases à haute pression. (à partir de l'article de Dohrn et al ²)

Les techniques éventuellement applicables pour les mesures d'ELV dans la gamme de basse et moyenne pressions sont les suivantes :

- Méthode synthétique isotherme (SynT)
- Méthode synthétique visuel (SynVis) et non visuel (SynNon)
- Méthode analytique isobare (AnP)
- Méthode analytique spectrométrique (AnSpec)
- Méthode analytique isotherme (AnT)

Ces différentes techniques sont présentées et comparées ci-dessous en fonction de notre cahier des charges.

2.1.1. Méthode synthétique isotherme (SynT)

La méthode synthétique isotherme consiste à connaître le volume total de la cellule dans laquelle les composés sont introduits (V_{tot}), à maîtriser le nombre de moles chargé de chaque composé (n_i) et à mesurer la pression d'équilibre du mélange (P) à la température souhaitée (T). D'autres appellations, tels que « méthode statique » ⁷ et « pression totale » ⁸, sont aussi attribués à cette technique.

Sans analyse des phases liquide et vapeur, leurs compositions (x_i , y_i) sont déduites des informations disponibles (P , T , n_i et V_{tot}). La procédure de déduction a été initialement proposée par Barker⁹. Nous présenterons celle décrite par Dicko et al.¹⁰ pour l'illustration :

La composition globale du mélange (z_i) est calculée à partir du nombre de moles de chaque composé.

$$z_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} \quad \text{Eq. 2-1}$$

La composition de liquide (x_i) est supposée égale à z_i dans un premier temps. La pression de bulle est calculée, en appliquant l'approche dissymétrique γ - ϕ .

$$P_{cal} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_i P_{sat,i} \phi_{sat,i}}{\phi_{vap,i}} \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P_{sat,i}}^P v_{liq,i} dP \right) \quad \text{Eq. 2-2}$$

où γ_i est le coefficient d'activité dans la phase liquide, $P_{sat,i}$ est la tension de vapeur, $\phi_{sat,i}$ est le coefficient de fugacité de corps pur à saturation, et le terme exponentiel est le facteur correctif de Poynting. Les coefficients de fugacité dans la phase vapeur ($\phi_{vap,i}$) sont initialement supposés égaux à 1. Dans les itérations suivantes, une équation d'état (EdE) est nécessaire pour calculer les $\phi_{vap,i}$, ainsi que le volume molaire de vapeur. Les auteurs ont utilisé l'EdE de Soave-Redlich-Kwong (SRK)¹¹ avec la fonction alpha originale. Les volumes molaires de liquide ($v_{liq,i}$) sont calculés en utilisant les corrélations empiriques fournies par le DIPPR¹².

Ce calcul est appliqué à tous les points de mesures. Un modèle de coefficient d'activité est choisi pour déterminer les γ_i . Les auteurs ont pris le modèle Non-Random Two-Liquid (NRTL)¹³ et régressé les paramètres d'interaction en minimisant la fonction objectif suivante :

$$F_{obj} = \frac{1}{N_{point}} \sum \left(\frac{|p^{exp} - p^{cal}|}{p^{exp}} \right) \quad \text{Eq. 2-3}$$

L'étape suivant est de déterminer le nombre de moles de vapeur (n_{vap}) à partir du bilan de matière dans la cellule (Eq. 2-4).

$$V_{tot} = v_{liq}(n_{tot} - n_{vap}) + v_{vap}n_{vap} \quad \text{Eq. 2-4}$$

Le volume molaire de vapeur (v_{vap}) est directement calculé par l'EdE choisie. En négligeant le volume d'excès, le volume molaire de liquide (v_{liq}) est calculé par l'équation suivante :

$$v_{liq} = \sum_{i=1}^N x_i v_{liq.i} \quad \text{Eq. 2-5}$$

La composition de vapeur est déterminée par :

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_{sat.i} \varphi_{sat.i}}{\varphi_{vap.i} P_{cal}} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_{sat.i}}^P v_{liq.i} dP\right) \quad \text{Eq. 2-6}$$

Le nombre de moles de chaque composé dans chacune des phases est ainsi calculé (Eq. 2-7 et Eq. 2-8).

$$n_{vap.i} = y_i n_{vap} \quad \text{Eq. 2-7}$$

$$n_{liq.i} = n_i - n_{vap.i} \quad \text{Eq. 2-8}$$

Enfin, une nouvelle composition de liquide est obtenue :

$$x_i = \frac{n_{liq.i}}{\sum_{j=1}^N n_{liq.j}} \quad \text{Eq. 2-9}$$

La nouvelle itération recommence par l'Eq. 2-2 jusqu'à ce que les compositions des deux phases soient convergées.

La méthode SynT ne nécessite ni échantillonnage, ni analyse des phases. Ainsi, l'étude est relativement rapide, comparée aux méthodes analytiques. En revanche, la sélection des modèles thermodynamiques appropriés joue un rôle primordial sur la précision des résultats, lors du traitement des données. La détermination des volumes molaires des deux phases, notamment celui du liquide, a aussi une influence significative sur les résultats.

Lors de la mesure, il est important de minimiser le volume de phase vapeur pour que la composition de liquide soit proche de la composition globale ¹⁰. Par conséquent, la composition de liquide est plus expérimentalement parlante. Pour cette raison, la méthode SynT ne fournit que des données *PTx*.

Comme la méthode SynT est basée sur la mesure de la pression totale, la présence d'impuretés peut fausser la mesure de la pression d'équilibre. Sans analyse des phases, l'impact des impuretés sur les résultats de mesures ne peut pas être évalué. La solution classiquement utilisée pour pallier cette difficulté est la distillation des composés et une analyse pour s'assurer du degré de pureté du produit final.

2.1.2. Méthode synthétique visuel (SynVis) et non visuel (SynNon)

Les deux techniques consistent à détecter la transition de phases (l'apparition ou la disparition d'une seconde phase) à température constante dans un mélange de composition connue. La détection se réalise soit par observation visuelle¹⁴, soit au travers de variations de propriétés thermodynamiques liées au changement de phases (ex. la compressibilité isotherme^{15,16} et la vitesse de son¹⁷). Dans le cas de détection par la compressibilité isotherme, la densité du fluide peut être aussi mesurée à condition que le volume de la cellule soit précisément maîtrisé.

D'un point de vue expérimental, seul le point de bulle (PT_x) est mesuré à basse et moyenne pression^{15,17-19}. La mesure successive du point de bulle (PT_x) et du point de rosé (PT_y) est difficile à réaliser, car le rapport de volume molaire entre la vapeur et le liquide est élevé (au moins de l'ordre de 100) à basse et moyenne pression. Comme les deux techniques sont dispensées de l'échantillonnage et de l'analyse de phases, elles sont aussi sensibles aux puretés des produits chimiques utilisés.

2.1.3. Méthode analytique isobare (AnP)

Selon la classification de Dohrn et ses collaborateurs¹⁻³, la méthode AnP réfère généralement à l'utilisation d'un ébulliomètre. L'ébulliométrie est la technique la plus répandue pour faire des mesures isobares d'ELV (souvent à pression atmosphérique). La Figure 2-2 présente un exemple d'ébulliomètre proposé par Raal et Mühlbauer⁶. Il est basé sur la conception de Yerazunis et al.²⁰. Le fluide est porté à ébullition et circule jusqu'à la chambre d'équilibre à l'aide la pompe de Cottrell. De ce fait, l'ébulliométrie est aussi décrite comme la technique « circulation-dynamique ». La température d'équilibre est mesurée dans la chambre d'équilibre. La séparation des phases liquide et vapeur est due à leurs différences de masse volumique.

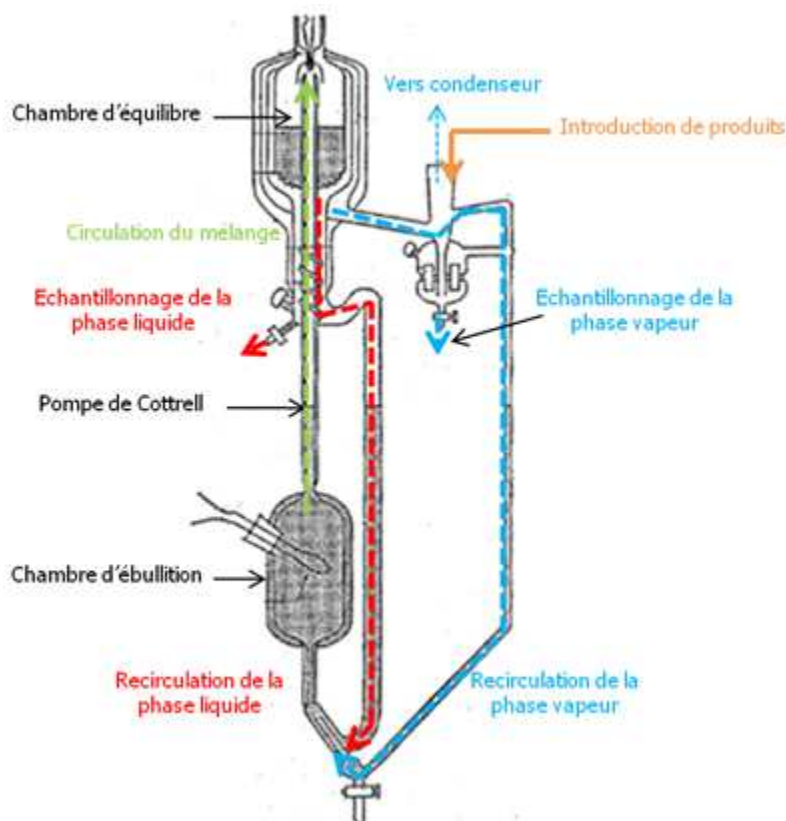


Figure 2-2. Schéma de l'ébulliomètre développé par Raal et Mühlbauer ⁶

La mise en circulation des phases permet d'accélérer les transferts thermiques et de matière entre les phases, grâce à l'effet convectif créé par la différence de densité. La phase vapeur est refroidie au moyen d'un échangeur (condenseur) à l'intérieur duquel circule un fluide caloporteur froid. La phase vapeur est ainsi condensée et retourne vers la chambre d'ébullition à l'état liquide. L'échantillonnage de la phase vapeur peut se réaliser après la condensation, alors que la phase liquide peut être directement échantillonnée. Les échantillons sont prélevés par la seringue et analysés ultérieurement (ex. la réfractométrie, la chromatographie etc.). Ainsi, l'ébulliométrie fournit des données d'ELV complètes PT_{xy} . Le volume d'un échantillon est de l'ordre de 1 mL de liquide.

Il existe aussi une autre conception d'ébulliomètre initialement proposé par Othmer ²¹ et développée par plusieurs auteurs ²²⁻²⁵. Seule la phase vapeur est mise en circulation. Les transferts thermiques et de matière sont moins efficaces dans cette conception, car la phase dense (liquide) reste stagnante. En conséquence, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est plus long ⁴. D'autres inconvénients tels que la condensation partielle de vapeur et la difficulté de mesurer P et T ont été aussi mentionnées par Malanowski ⁴.

L'ébulliomètre est généralement fabriqué en verre et le condenseur est en contact direct avec l'atmosphère. Ces deux aspects limitent le fonctionnement de l'ébulliomètre à la pression atmosphérique. Des conceptions récentes suggèrent de construire des ébulliomètres en acier inox²⁶⁻²⁸ ou en cuivre²⁹, afin d'étendre la capacité de mesures jusqu'à quelques bar.

Pour opérer à des pressions différentes (supérieur ou inférieur) de la pression atmosphérique, un réservoir tampon peut être connecté au condensateur. Le réservoir tampon est rempli d'un gaz inerte (i.e. non réactif avec le mélange étudié) et incondensable aux conditions d'étude. Il permet de réguler et/ou maintenir la pression d'opération, grâce à son volume plus important que celui de l'ébulliomètre connecté. A titre d'exemple, Chen et al.²⁷ ont couplé un tampon de 3 L à un ébulliomètre dont le volume était de l'ordre de 120 mL. Uusi-Kyyny et al.³⁰ ont utilisé un tampon de 30 L, tandis que Reddy et al.²⁸ ont proposé un volume encore plus large, de 117 L. La mise en place du réservoir tampon permet de réaliser des mesures non seulement isobares à diverses pressions, mais aussi isothermes, car la pression devient variable. Nous citons le travail de Reddy et al.²⁸ où des mesures isobares et isothermes ont été effectuées jusqu'à 7,5 bar.

Un inconvénient de l'ébulliométrie est le volume relativement important. Elle consomme ainsi davantage de produits chimiques. Ce fait est lié à la présence de circulation des phases et la condensation de la phase vapeur. Parmi les exemples cités auparavant, les ébulliomètres d'Uusi-Kyyny et al.³⁰ et de Chen et al.²⁷ ont besoin d'environ 100 mL de liquide pour faire fonctionner leurs équipements. Le volume total interne de l'ébulliomètre de Susial et al.²⁶ atteint 400 mL. L'utilisation de réservoir tampon introduit encore un large volume supplémentaire pour la phase vapeur.

La condensation de la phase vapeur avant échantillonnage peut être une limite de cette technique, car cela nécessite des condenseurs adaptés aux produits gazeux (en fonction de la température d'ébullition du composé concerné). Des mélanges visqueux sont aussi difficiles à gérer à cause de la difficulté de les mélanger⁶.

2.1.4. Méthode analytique par spectroscopie (AnSpec)

Ces méthodes utilisent la spectroscopie pour l'analyse de composition de chacune des phases. Un groupe chimique peut être identifié par une (ou des) longueur(s) d'onde caractéristique(s) (ultraviolette ou infrarouge). La molécule disposant de ce groupe chimique peut être ainsi identifiée. La concentration d'un composé peut être déduite à partir de l'absorbance à la longueur d'onde caractéristique choisie après l'étalonnage du détecteur. Par conséquent, la connaissance du spectre d'absorption de la molécule concernée est indispensable.

Les limites de détection par la spectroscopie d'absorption moléculaire sont comprises entre 10^{-4} et 10^{-5} mol.L⁻¹ ³¹. L'avantage de cette méthode est l'absence d'échantillonnage des phases. L'un des inconvénients est le temps nécessaire à l'étalonnage du spectromètre ¹⁻³. Selon les études bibliographiques de techniques de mesures ^{2,3}, cette méthode est très peu utilisée.

2.1.5. Méthode analytique isotherme (AnT)

La méthode analytique isotherme consiste à effectuer des mesures à température constante et à déterminer la composition de chacune des phases après l'échantillonnage. La température et la pression sont mesurées in-situ. Cette technique est largement utilisée pour des mesures à haute pression (ex.: Coquelet et al. ³², Duarte et al. ³³, Théveneau et al. ³⁴ et Brunner et al. ³⁵). Elle s'adapte également aux mesures d'ELL et d'ELLV (ex.: Coquelet et al. ³² et Duran-Valencia et al. ³⁶). Selon la mise en circulation ou non de mélanges, nous pouvons distinguer les méthodes « statique-analytique » et « dynamique-analytique ».

- Méthode statique-analytique

Les différents composés sont chargés dans une cellule fermée. L'agitation ou le retournement sont mis en place pour favoriser les transferts thermique et de matière et ainsi réduire le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. L'échantillonnage de chacune des phases est réalisé in-situ. La Figure 2-3 illustre le principe.

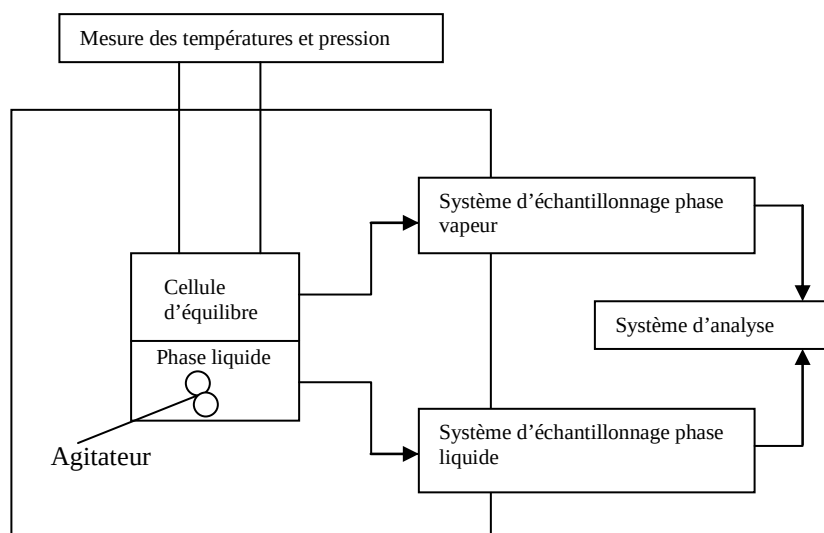


Figure 2-3. Schéma d'un appareillage avec échantillonnage in-situ des phases liquide et vapeur

La principale difficulté de cette technique réside dans la technique d'échantillonnage et le couplage avec le dispositif d'analyse. A basse pression, le volume nécessaire d'un échantillon pour l'analyse pourrait être important, et par conséquent avoir une influence sur l'équilibre établi. Inoue et al.³⁷ ont mentionné la difficulté de l'échantillonnage de la phase vapeur à basse pression (leurs pressions d'étude étaient comprises entre 0,2 et 0,3 bar). Ils ont mis en place deux flacons de grand volume (environ 22 L chacun) pour un petit volume de liquide (environ 0,2 L) afin d'augmenter le volume de la phase vapeur. Suite à cet inconvénient, la composition de la phase vapeur n'était pas analysée dans la plupart des mesures d'ELV réalisées par cette méthode⁶.

Pour échantillonner la phase liquide à basse pression, l'utilisation de seringue (ex. Campbell et al.³⁸) risque d'introduire de l'air ambiant dans la cellule, et par conséquent de perturber l'équilibre. L'idée d'isoler l'échantillon dans un espace préalablement mis sous vide est envisageable pour toutes les phases. Inoue et al.³⁷ ont prélevé les deux phases à l'aide deux ampoules mises sous vide et refroidies par l'azote liquide. Dans le dispositif proposé par Kalra et Robinson³⁹, les échantillons étaient aspirés à travers une aiguille vers un espace sous vide. Après l'isolation, ils sont envoyés à un chromatographe en phase gazeuse. Bien que leur dispositif ait principalement opéré à haute pression, ils ont réussi à faire des mesures à pression inférieure à 1 bar⁴⁰. Basé sur le même principe, Raal et Mühlbauer⁴¹ ont suggéré l'utilisation d'une vanne 6 voies / 2 positions permettant de réaliser l'échantillonnage et d'injecter l'échantillon vers le chromatographe en phase gazeuse. Un dispositif similaire a été

récemment publié par Guo et al.⁴². Mais aucune mesure à des pressions inférieures à 1 bar n'a été présentée dans leurs travaux.

- Méthode dynamique-analytique

La mise en circulation de phases peut simplement avoir pour objectif de renforcer le transfert de matière, comme dans l'équipement de Bobbo et al.⁴³. En revanche, la séparation des phases, grâce à la circulation, permet l'échantillonnage hors de la cellule d'équilibre. Les phases peuvent être échantillonnées, soit par une vanne d'échantillonnage dans le circuit (ex. Ruffine et al.⁴⁴, Hou et al.⁴⁵), soit par l'isolation d'une partie du fluide dans le circuit (ex. Kim et al.⁴⁶). La Figure 2-4 illustre le principe.

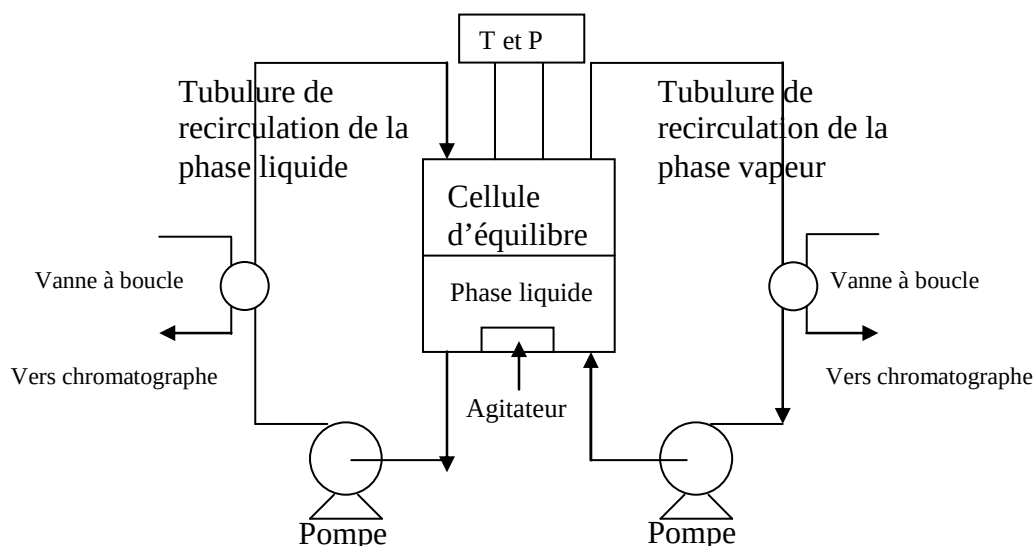


Figure 2-4. Schéma d'un appareillage avec recirculation des phases liquide et vapeur

L'utilisation de pompes de circulation peut être un inconvénient, à cause des pertes de charges induites par les pompes. La variation de pression locale peut éventuellement modifier les compositions des phases. L'autre désavantage est la nécessité de maintenir une température constante dans tout le circuit pour éviter la condensation ou la vaporisation partielle. La présence de circuits et de pompes implique un volume de cellule plus important par rapport à la méthode statique-analytique.

2.1.6. Conclusion de l'étude bibliographique de technique

Dans ce paragraphe, nous avons considéré des techniques adaptées à la mesure d'ELV à basse et moyenne pression. Leurs avantages et inconvénients sont résumés dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1. Résumé des techniques adaptées à la mesure d'ELV à basse et moyenne pression

Technique	Avantages		Inconvénients
SynT	- Pas d'échantillonnage, ni d'analyse de phases - Mesure rapide - Faible consommation de produits chimiques - Mélange dans une cellule fermée		- Besoin des modèles thermodynamiques appliqués pour déterminer les compositions de phases - Données incomplètes (PT_x) - Produits de hautes puretés indispensables
SynVis et SynNon	- Pas d'échantillonnage, ni d'analyse de phases - Mélange dans une cellule fermée		- Données incomplètes (souvent PT_x) - Produits de hautes puretés indispensables
AnP	Possibilité d'échantillonner et analyser les deux phases		- Méthode d'échantillonnage (par seringue) - Besoin de condenseurs adaptés aux produits gazeux - Volume important, par conséquent consommation de produits chimiques importante - Gestion de fluides visqueux difficile
AnSpec	- Analyse des phases sans échantillonnage - Mélange dans une cellule fermée		Temps d'étalonnage long
AnT	Possibilité d'échantillonner et d'analyser les deux phases	Dynamique	Séparation des phases pour l'échantillonnage
		Statique	- Mélange dans une cellule fermée - Méthode d'échantillonnage à basse pression

Les techniques synthétiques ne sont pas retenues pour notre étude, car elles sont plus sensibles aux puretés de produits chimiques utilisés, sans analyse de phases. En effet, les composés soufrés de haute pureté sont peu disponibles auprès de fournisseurs. D'ailleurs, la composition de la phase vapeur est souvent manquante. Les techniques analytiques sont plus adaptées pour notre étude, car elles permettent l'analyse des phases et elles fournissent des données d'ELV complètes (PT_{xy}).

La technique AnP (l'ébulliométrie) est principalement utilisée à basse pression. En effet, pour étudier les composés soufrés, les principaux inconvénients de cette technique sont le volume relativement important et la nécessité de disposer des condenseurs adaptés aux matières gazeuses.

La méthode AnT paraît plus convenable pour les composés soufrés et la plage de pression ciblée. Comparée à la méthode AnP, la méthode AnT ne demande pas la condensation de la phase vapeur pour l'échantillonnage, par conséquent pas de condenseurs. La quantité de produits chimiques nécessaire peut être ainsi réduite. Ceci est un avantage pour l'étude des produits toxiques (les sulfures et mercaptans dans ce travail) à l'échelle laboratoire. Au niveau de la méthode d'échantillonnage, la méthode AnT avec de propres systèmes d'échantillonnage permet de prendre de micros échantillons et de les analyser en ligne (sans transport par le manipulateur). Les risques lors des manipulations sont ainsi réduits. Afin d'éviter les inconvénients liés à l'utilisation de pompes, la méthode statique-analytique a été choisie.

2.2. Développement du nouveau dispositif

Le dispositif de type AnT utilisé au sein de notre équipe est présenté dans la Figure 2-5. Le schéma est basé sur la méthode « statique-analytique » décrite par Laugier et Richon⁴⁷. Ce schéma (dit « **classique** » par la suite) nous a servi de point de départ pour le développement du nouveau dispositif.

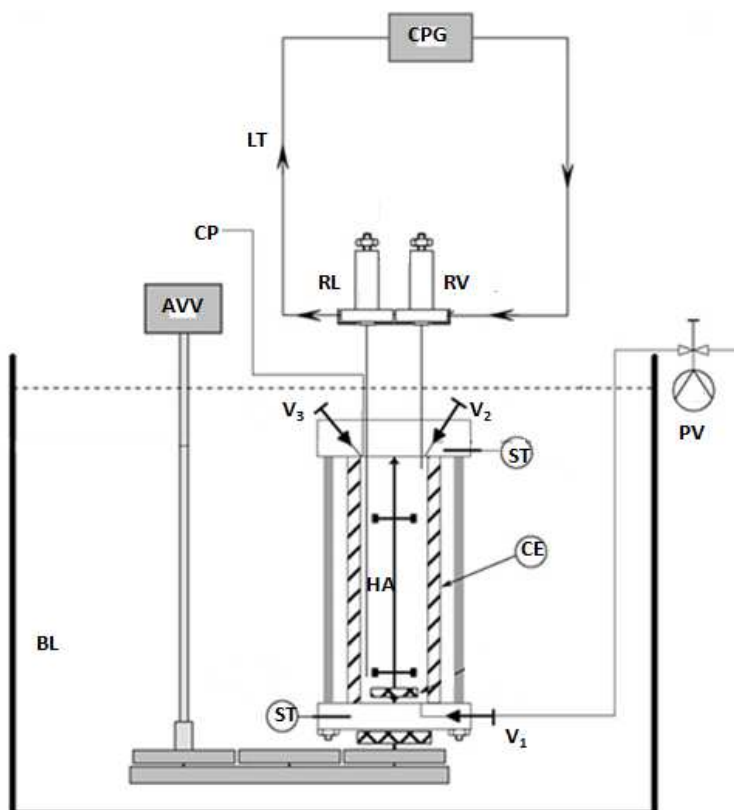


Figure 2-5. Schéma du dispositif communément utilisé au sein de notre équipe. AVV : Agitateur à vitesse variable ; BL : Bain liquide ; CE : Cellule d'équilibre ; CP : Capteur de pression ; CPG : Chromatographie en phase gazeuse ; HA : Hélices de l'agitateur ; LT : Ligne de transfert ; PV : Pompe à vide ; RL : ROLSITM liquide ; RV : ROLSITM vapeur ; ST : Sonde de température ; V_i : Vanne ; VV : Vanne 6 voies / 2 positions.

Le dispositif comporte principalement une cellule d'équilibre munie d'un agitateur, des vannes de chargement, des capteurs de mesures (T et P) et deux échantillonneurs capillaires ROLSITM⁴⁸. Lors de mesures, un bain liquide est utilisé pour maintenir la température. Le protocole expérimental est brièvement décrit ci-dessous.

La cellule d'équilibre est préalablement mise sous vide. Les composés à étudier sont introduits dans la cellule d'équilibre à travers des vannes de chargement. Les produits liquides doivent être dégazés soit avant le chargement, soit dans la cellule. L'équilibre thermodynamique est considéré atteint, si la pression se stabilise à un écart près de

l'incertitude de mesure. L'échantillonnage de chacune des phases est réalisé par un échantillonneur capillaire ROLSITM 48. L'échantillon prélevé est envoyé à travers la ligne de transfert à un Chromatographe Phase Gazeuse (CPG) pour l'analyse de sa composition. En général, plusieurs échantillons (souvent plus de 5) de chacune des phases sont prélevés pour assurer la répétabilité des résultats.

2.2.1. L'échantillonneur capillaire ROLSITM

La Figure 2-6 présente un schéma de l'échantillonneur capillaire ROLSITM 48. Il comprend principalement un capillaire, une pièce mobile et un électroaimant. Le capillaire est relié au lieu de prélèvement (la cellule d'équilibre dans notre cas). Le corps de l'échantillonneur est connecté à un CPG par une ligne de transfert. Un flux de gaz vecteur (GV) en provenance du CPG traverse en permanence l'échantillonneur.

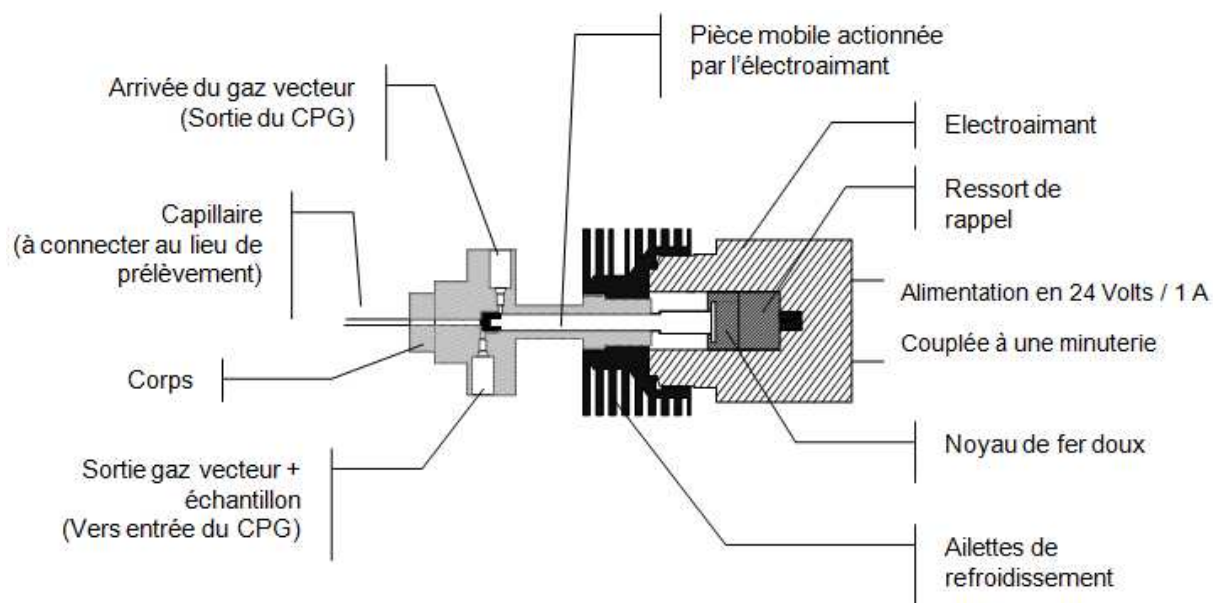


Figure 2-6. Schéma de l'échantillonneur capillaire ROLSITM 48

L'étanchéité du capillaire (côté lié au corps de l'échantillonneur) est assurée par une pièce mobile. L'extrémité inférieure de la pièce mobile est constituée d'une pièce en polymère. L'extrémité supérieure, constituée d'un noyau de fer doux, est contrainte par un ressort de rappel.

La prise d'échantillon est assurée par la sollicitation de l'électroaimant. L'électroaimant attire la pièce mobile et engendre une rupture d'étanchéité entre le capillaire fixe et la pièce mobile. Du fluide sort de la cellule à travers le capillaire, si la pression de la cellule d'équilibre le permet. La taille des échantillons prélevés, dans des conditions de pression et

température données, est directement proportionnelle au temps de rupture de l'étanchéité (temps d'échantillonnage). Ce temps est contrôlable ainsi que la durée entre deux prises d'échantillons au moyen d'une minuterie couplée à l'alimentation électrique de l'électroaimant. Ainsi, le ROLSITM permet de prélever de faibles quantités (souvent de l'ordre de quelques μL de liquide par échantillon) sans perturber l'équilibre dans la cellule.

Couplé à un analyseur de type CPG, le ROLSITM a également comme rôle de vaporiser le mélange. Le choix de sa température est de ce fait très important. Le corps de l'échantillonneur est chauffé par une cartouche chauffante. Elle est équipée d'une sonde de température et est connecté à un régulateur PID. Enfin, l'étude de fluides visqueux demande d'adapter le capillaire afin d'éviter des temps d'échantillonnage très importants.

D'après le fonctionnement du ROLSITM, la force motrice du prélèvement est la pression différentielle entre la cellule d'équilibre et la ligne de transfert dans laquelle circule le gaz vecteur de CPG (P_{GV}), soit $\Delta P = P_{\text{cellule}} - P_{GV}$. De fait, l'échantillonnage ne peut se produire que si la pression de la cellule est suffisamment supérieure à la pression du gaz vecteur. Nous pouvons aussi faire la remarque que pour des pressions voisines de la pression du gaz vecteur, les temps d'échantillonnage peuvent être très importants. Ainsi pour des fluides ayant une température d'ébullition élevée, il se peut que des problèmes aient lieu au niveau de la répétabilité lors de la mesure des compositions. Enfin, si la pression dans la cellule d'équilibre est inférieure à celle du gaz vecteur, le gaz vecteur risque d'entrer dans la cellule, par conséquent de polluer le mélange et perturber l'équilibre. La pression du gaz vecteur de CPG est en général **autour de 3 bar**. Afin de créer la force motrice à $P_{\text{cellule}} < P_{GV}$, il convient soit d'augmenter la pression du côté de la cellule d'équilibre, soit de réduire la pression du côté de la ligne de transfert. Pour couvrir la plage de pression souhaitée (basse et moyenne pression), des adaptations sont indispensables.

2.2.2. Les schémas éventuels

Pour pouvoir échantillonner les phases à $P_{\text{cellule}} < P_{GV}$, nous avons proposé trois schémas.

- Schéma 1

Les composants essentiellement liés à l'échantillonnage dans le schéma 1 sont présentés dans la Figure 2-7. Le schéma 1 comporte une cellule d'équilibre principale (CE1) et une cellule cylindrique équipée d'un piston à double tige (CE2). Ces deux cellules sont placées côte à côte dans le sens de la hauteur et reliées entre elles par deux vannes (V_1 et V_2). Le

piston à double effet sépare la cellule CE2 en deux compartiments isolés. Mais son déplacement n'engendre pas de variation du volume total interne.

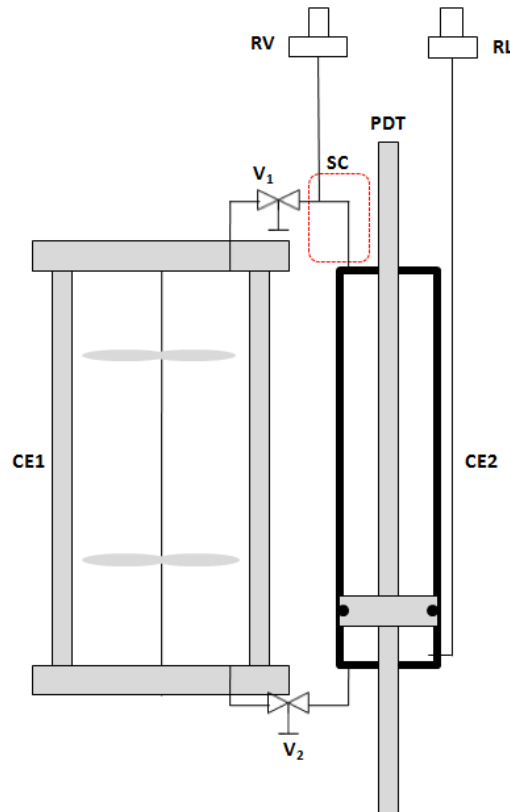


Figure 2-7. Le schéma 1 proposé pour l'échantillonnage à $P < P_{GV}$. CE1 : Cellule d'équilibre principale; CE2 : Cellule équipée d'un piston à double tige pour l'échantillonnage; PDT : Piston à double tige; RL : ROLSITM liquide ; RV : ROLSITM vapeur ; SC : Système chauffant ; V_i : Vanne.

Lors de l'échantillonnage, les deux vannes sont fermées et les deux phases sont comprimées, l'une après l'autre, pour atteindre une pression supérieure à celle du gaz vecteur du CPG. Si la compression de la phase vapeur n'est pas suffisante pour obtenir un mélange monophasique liquide, la phase vapeur pourra être localement surchauffée afin d'atteindre l'état monophasique vapeur. La vapeur surchauffée sera ensuite échantillonnée.

L'inconvénient principal de ce schéma est l'échantillonnage de la phase vapeur. Elle doit être comprimée jusqu'à l'état monophasique liquide. En revanche, la compression est difficile à réaliser par la cellule CE2 pré-dimensionnée (voir l'Annexe A.1.4). En effet, le rapport v_{vap}/v_{liq} est très élevé (de l'ordre de 10^2 ou 10^3) à basse pression. Une alternative est de surchauffer la phase vapeur parallèlement à la compression afin d'atteindre un état monophasique vapeur. Cependant, la température de surchauffe peut être de l'ordre de 100°C .

La surchauffe locale et homogène de 100 K n'est pas évidente d'effectuer. Le calcul détaillé est présenté dans l'Annexe A.1.5.

- Schéma 2

Les composants essentiellement liés à l'échantillonnage dans le schéma 2 sont présentés dans la Figure 2-8. Nous avons repris la technique dynamique-analytique afin de séparer les deux phases. Le schéma 2 comporte une cellule d'équilibre et deux circuits respectivement pour les deux phases. Chaque circuit dispose d'une chambre PVT (i.e. cellule à volume variable).

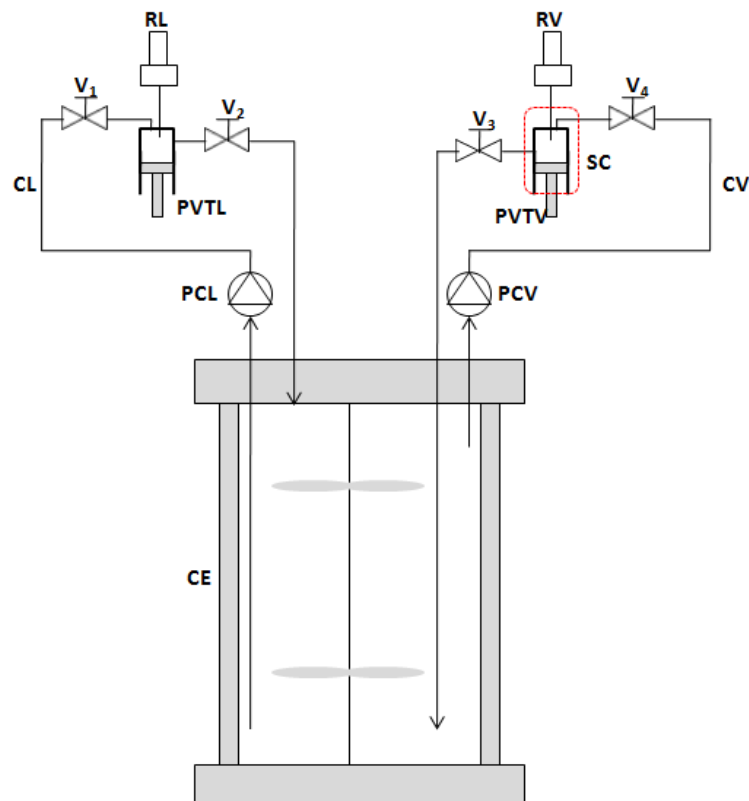


Figure 2-8. Le schéma 2 proposé pour l'échantillonnage à $P < P_{GV}$. CE : Cellule d'équilibre ; CL : Circuit de la phase liquide ; CV : Circuit de la phase vapeur ; PCL : pompe de circulation liquide ; PCV : pompe de circulation vapeur ; PVTL : Chambre PVT liquide ; PVTV : Chambre PVT vapeur ; RL : ROLSITM liquide ; RV : ROLSITM vapeur ; SC : Système chauffant ; V_i : Vanne.

Le principe de l'échantillonnage du schéma 2 est identique à celui du schéma 1. Après l'arrêt de la circulation et la fermeture des vannes (V_1, V_2) ou (V_3, V_4), la phase à échantillonner est comprimée jusqu'à ce que la pression soit supérieure à la pression du gaz vecteur. L'échantillonnage est ainsi effectué par le ROLSITM. La surchauffe est prévue pour l'échantillonnage de la phase vapeur.

Comparé au schéma 1, le schéma 2 utilise deux cellules indépendantes pour la compression de phases. Ceci permettrait de concevoir une chambre PVT vapeur à plus grand volume. Ainsi la compression de la phase vapeur à l'état liquide pourrait être facilitée. Toutefois, les inconvénients dus à l'utilisation de pompes de circulation ont été mentionnés auparavant (voir le paragraphe 2.1.5). D'ailleurs, la corrosivité des composés soufrés est une contrainte supplémentaire pour le choix de pompes.

En raison des inconvénients présentés précédemment, les deux schémas n'ont pas été retenus. La description détaillée de ces deux schémas, la discussion liée et les calculs effectués sont présentés dans l'Annexe A. Nous avons sélectionné le 3^{ème} schéma qui sera présenté par la suite. Il permet de pallier le problème de la compression de vapeur tout en gardant les avantages de la méthode statique-analytique.

2.2.3. Présentation générale du nouveau dispositif

Comme indiqué précédemment, le principe de fonctionnement de ce nouveau dispositif est de type statique-analytique. Le dispositif (illustré dans la Figure 2-9) comporte une cellule d'équilibre (CE). Elle est constituée d'un tube en saphir maintenu entre deux brides en titane. Pour assurer l'homogénéité de chaque phase et atteindre plus rapidement l'équilibre thermodynamique, un système d'agitation est mis en place. Il est constitué de deux hélices (une par phase) placées autour d'un axe vertical à l'intérieur de la cellule d'équilibre. La rotation de l'axe est réalisée au moyen d'un agitateur à vitesse variable (AVV). Le volume interne de la cellule d'équilibre est environ 100 mL. Au minimum 15 mL de liquide est nécessaire pour que l'échantillonnage de la phase liquide soit faisable. Lors de mesures, la cellule d'équilibre est immergée dans un bain liquide (LAUDA Proline RP 3530 C). La cellule est connectée à :

- 2 sondes de température Pt 100 Ω de marque ThermoEst, France ;
- Un bloc de 3 capteurs de pression (modèle UNIK 5000 de General Electric, gamme 350 mbar, 1 bar et 10 bar) ;
- 3 vannes de chargement ;
- 2 échantillonneurs capillaires ROLSITM

Les sondes de température et les capteurs de pression sont reliés à une centrale d'acquisition (Agilent 34972A). Ce dernier transfère les signaux à un ordinateur. A l'aide du logiciel BenchLink DataLogger Pro, les signaux de température et de pression peuvent être

visualisés et enregistrés. La ligne de transfert reliant les ROLSITM et le CPG est thermostatée au moyen d'un ruban chauffant afin d'éviter la condensation d'échantillons.

Un chromatographe en phase gazeuse de marque PERICHROM, France (modèle PR-2100) est utilisé pour l'analyse des échantillons. Le CPG est équipé d'un détecteur de conductivité thermique (« Thermal Conductivity Detector », TCD) et connecté à un logiciel de traitement de signaux (WinLab III).

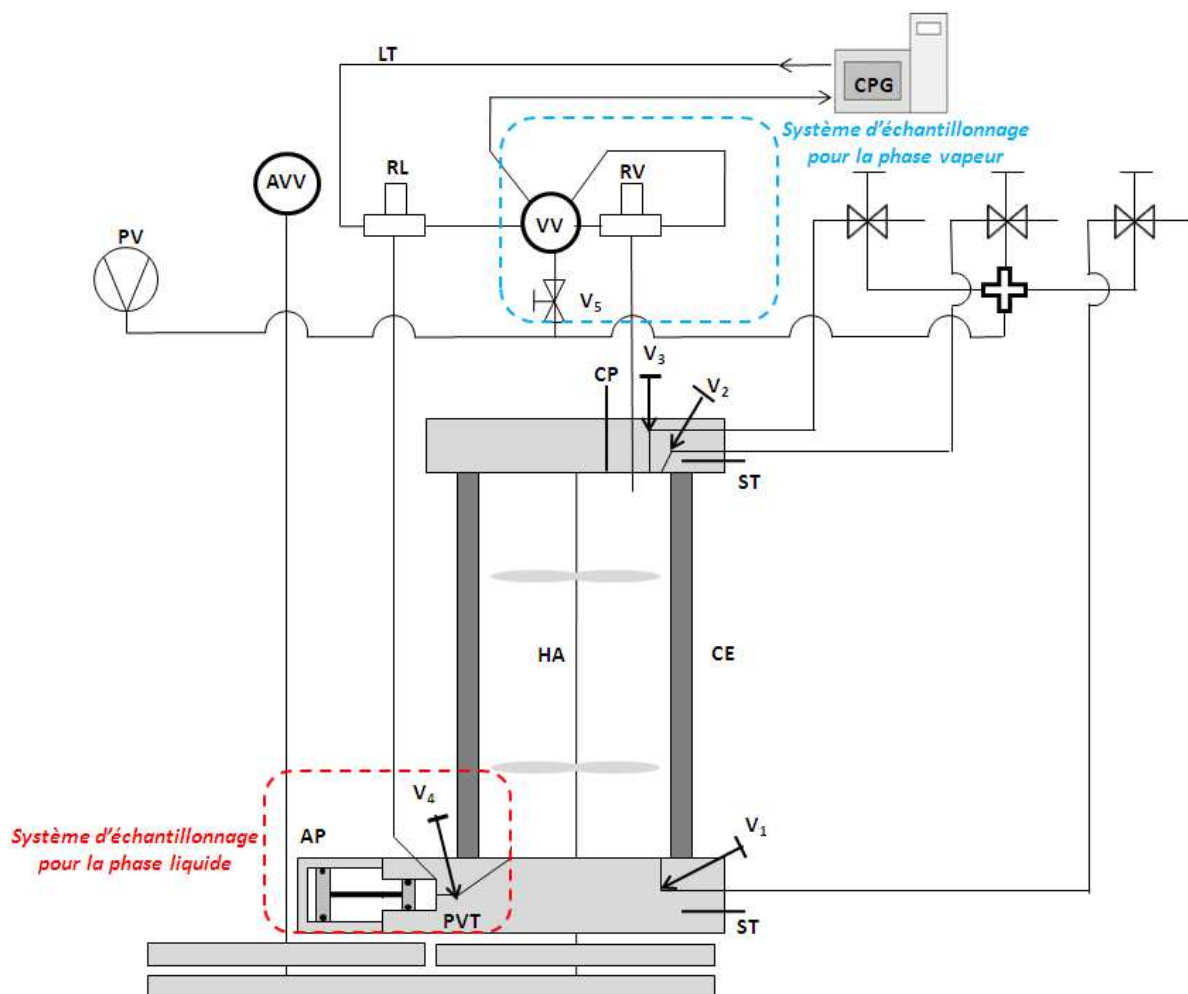


Figure 2-9. Schéma du nouveau dispositif. AP : Actionneur de piston ; AVV : Agitateur à vitesse variable ; CE : Cellule d'équilibre ; CP : Capteur de pression ; CPG : Chromatographie en phase gazeuse ; HA : Hélices de l'agitateur ; LT : Ligne de transfert ; PV : Pompe à vide ; PVT : Chambre PVT ; RL : ROLSITM liquide ; RV : ROLSITM vapeur ; ST : Sonde de température ; V_i : Vanne ; VV : Vanne 6 voies / 2 positions.

2.2.4. Système d'échantillonnage pour la phase vapeur

Une vanne 6 voies / 2 positions (VV) est implantée sur la ligne de transfert pour l'échantillonnage de la phase vapeur (voir la Figure 2-9). Le fonctionnement est illustré dans la Figure 2-10. Le ROLSITM vapeur (RV) est directement connecté à la cellule d'équilibre. Avant l'échantillonnage, la vanne VV est en position B et un circuit (ligne pointillée, volume interne environ 550 μL) est mis sous vide. La force motrice du prélèvement devient la pression différentielle entre la cellule d'équilibre et le circuit vide, soit $\Delta P = P_{\text{cellule}} - P_{\text{circuit_vide}}$. L'échantillon de la phase vapeur est prélevé par le ROLSITM vapeur et stocké dans ce circuit. La vanne VV est ensuite permutée en position A pour que l'échantillon puisse être envoyé au CPG. La mise en place de la vanne VV permet à la fois de créer un circuit sous vide au sein de la ligne de transfert et de maintenir l'alimentation en gaz vecteur du détecteur de CPG.

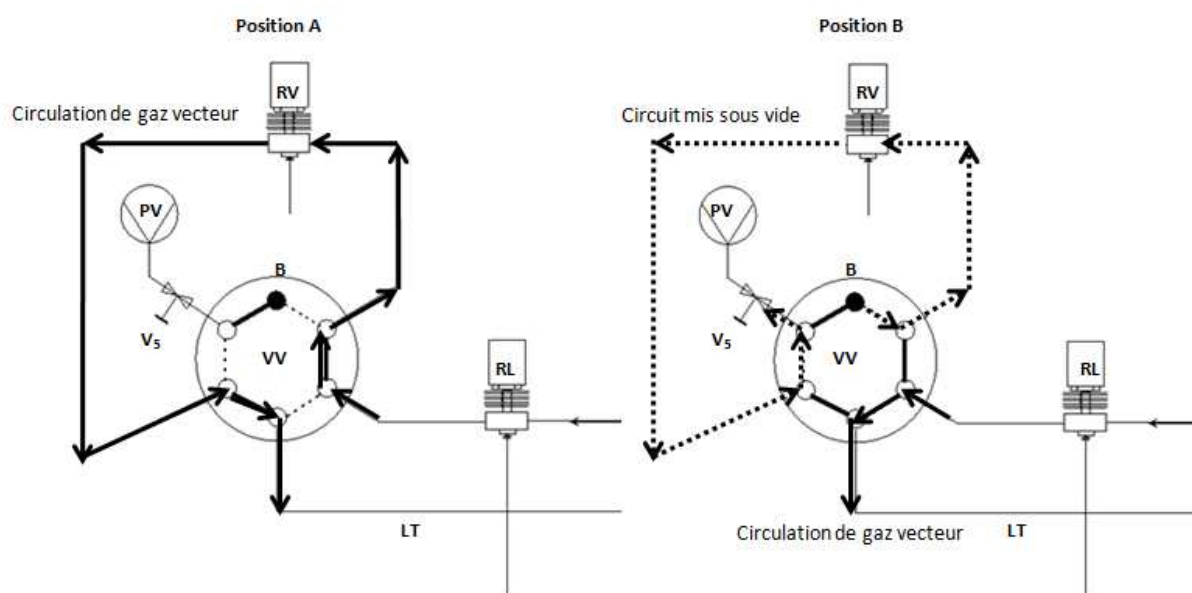


Figure 2-10. Schéma du système d'échantillonnage pour la phase vapeur. B : Bouchon ; LT : Ligne de transfert ; PV : Pompe à vide ; RL : ROLSITM liquide ; RV : ROLSITM vapeur ; V_i : Vanne ; VV : Vanne 6 voies / 2 positions.

Ce système d'échantillonnage pour la phase vapeur a été testé avec succès par Théveneau et al.⁴⁹ dans le cadre d'une étude interne pour un industriel. Cependant, il est moins adapté à la phase liquide, notamment à basse pression. En effet, la force motrice du prélèvement est au maximum égale à la pression de la cellule. Cette faible force motrice entraîne des difficultés de mesures essentiellement pour le prélèvement en phase liquide de fluides ayant une température d'ébullition élevée du fait qu'il faut les vaporiser avant transfert vers l'analyseur.

2.2.5. Système d'échantillonnage pour la phase liquide

Un zoom du système d'échantillonnage pour la phase liquide est présenté dans la Figure 2-11. La chambre PVT équipée d'un piston (Pis_2) est installée à l'intérieur de la bride inférieure de la cellule d'équilibre. Un capillaire et une vanne (V_4) relie la chambre PVT au liquide. Le ROLSITM liquide est connecté à la chambre PVT. Le volume maximum de la chambre PVT est environ 200 μ L. Le piston Pis_2 est actionné par le piston Pis_1 ayant une plus grande intersection. La pression peut être exercée aux deux côtés du piston Pis_1 à l'aide des deux connexions (CGP_1 et CGP_2). Un manomètre est mis en place pour réguler la pression exercée au piston Pis_1 , ainsi au piston Pis_2 .

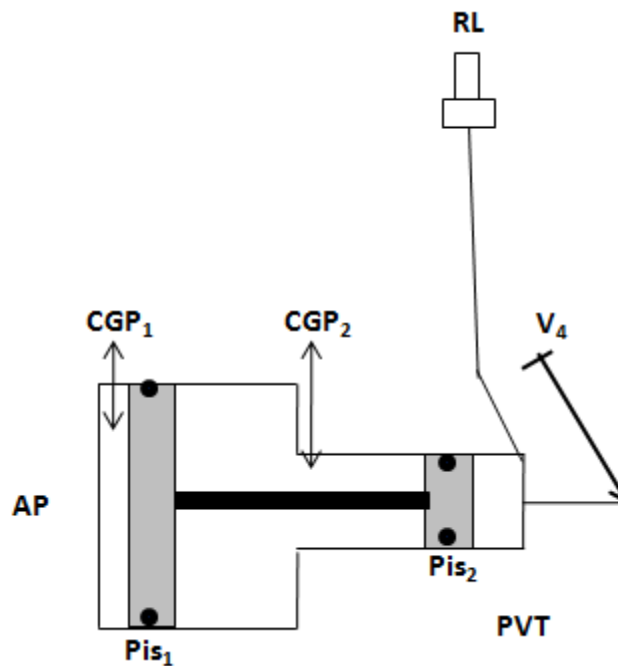


Figure 2-11. Schéma du système d'échantillonnage pour la phase liquide. AP : Actionneur de piston ; CGP_i : Connexion à gaz pressurisé ; Pis_i : Piston ; PVT : Chambre PVT ; RL : ROLSITM liquide ; V_i : Vanne.

Le recul du piston Pis_2 permet de remplir la chambre PVT de la phase liquide grâce à la gravité. Le gaz pressurisé est lentement introduit pour bien maîtriser le déplacement du piston Pis_2 et éviter le flash éventuel du liquide. Le liquide retiré est ainsi représentatif de la phase liquide en équilibre. Après la fermeture de la vanne V_4 , le liquide est comprimé jusqu'à une pression supérieure à celle du gaz vecteur, quel que soit la nature des mélanges étudiés. La force motrice du prélèvement devient la pression différentielle entre la chambre PVT (P_{PVT}) et le gaz vecteur de CPG, soit $\Delta P = P_{PVT} - P_{GV}$. L'échantillonnage de la phase liquide peut être réalisé par le ROLSITM liquide depuis la chambre PVT, indépendamment de la pression dans

la cellule d'équilibre. Le couplage de la chambre PVT et le ROLSITM a fait l'objet d'un brevet d'amélioration⁵⁰.

Le volume du liquide isolé (environ 200 μL) est négligeable par rapport au volume total de la cellule d'équilibre (environ 100 mL). Etant donné le volume d'un échantillon (quelques μL de liquide), le volume du liquide isolé permet suffisamment d'échantillons pour obtenir des valeurs répétitives de la composition. Après des échantillonnages, le liquide restant peut être repoussé dans la cellule d'équilibre sans perturber l'équilibre établi.

2.3. Procédure expérimentale

Dans ce paragraphe, nous présenterons la procédure expérimentale, y compris l'étalonnage, le protocole expérimental pour faire les mesures d'ELV et le calcul des incertitudes de mesures.

2.3.1. Etalonnages

- Etalonnage des sondes de température et capteurs de pression

Les deux sondes de température Pt 100 Ω sont étalonnées par rapport à une sonde de référence Pt 25 Ω (TINSLEY Precision Instruments). La sonde de référence a été préalablement étalonnée au Laboratoire National d'Essais (Paris) en respectant l'échelle internationale de température de 1990 (International Temperature Scale of 1990 : ITS 90). Les sondes sont soumises à différentes températures à l'aide du bain liquide (LAUDA Proline RP 3530 C). Une expression polynomiale d'ordre 2 permet de corréler les températures mesurées par les sondes de température (température lue T_{lue}) aux températures mesurées par la sonde de référence (température de référence T_{ref}). Un exemple de l'étalonnage de sondes de température est présenté dans la Figure 2-12.

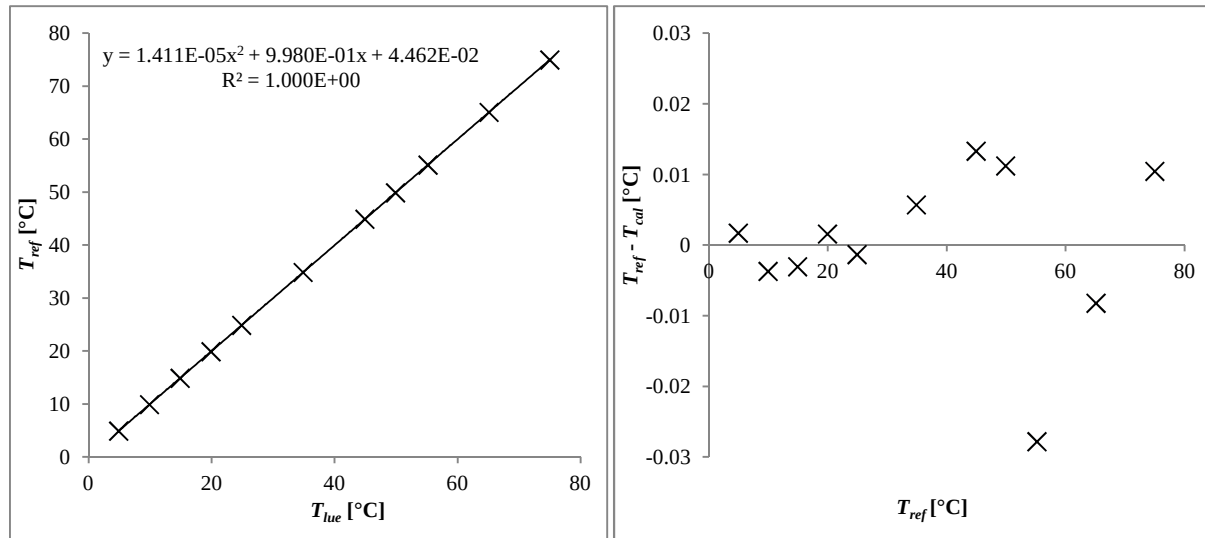


Figure 2-12. Etalonnage d'une sonde de température. Gauche : corrélation entre les températures lues et les températures de référence. Droite : Ecart entre les températures de référence et les températures calculées.

L'écart maximum observé entre les valeurs calculées (T_{cal}) issues des mesures des sondes Pt 100 et les températures mesurées par la sonde de référence est inférieur à 0,03 °C sur la plage de température de 5 à 75 °C. Lors de mesures, le polynôme permet de calculer la température réelle à partir de la température lue. Le calcul de l'incertitude due à la corrélation polynomiale s'effectue à partir de la matrice variance-covariance des coefficients du polynôme. La méthode de calcul est détaillée dans l'Annexe B.2.1.3.

Les capteurs de pression sont étalonnés par rapport à un étalon numérique (Desgranges & Huot 24610). Avant d'être connecté aux capteurs à étalonner, la réponse de l'étalon numérique est ajustée en mesurant les forces imposées par des masses calibrées. Ainsi, les pressions obtenues dans l'enceinte de l'étalon numérique sont mesurées précisément par ce dernier. Ensuite, les capteurs de pression à étalonner sont connectés à l'enceinte de l'étalon numérique. Différentes mesures de pressions des capteurs sont comparées à celles de l'étalon. Une expression polynomiale d'ordre 2 permet de corréler les pressions lues par les capteurs de pression (P_{lue}) aux pressions mesurées par l'étalon (P_{ref}). Un exemple de l'étalonnage de capteurs de pression est présenté dans la Figure 2-13.

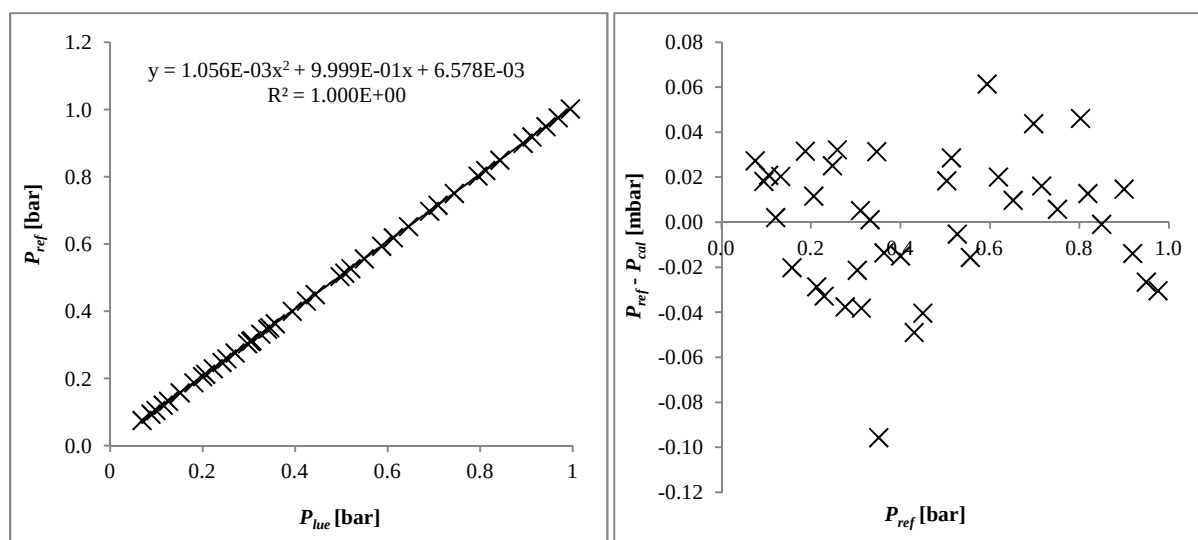


Figure 2-13. Etalonnage d'un capteur de pression. Gauche : corrélation entre les pressions lues et les pressions de référence. Droite : Ecarts entre les pressions de référence et les pressions calculées.

L'écart maximum observé entre les valeurs corrélées issues des mesures des 3 capteurs de pression et les pressions mesurées par l'étalon numérique est inférieur à 10 Pa. L'incertitude due à la corrélation polynomiale est calculée de même manière que le cas de température.

- Etalonnage du détecteur TCD du CPG

L'étalonnage du détecteur TCD est effectué par injection de différents volumes d'un corps pur. L'injection des volumes connues est réalisée à l'aide d' :

- une seringue automatique eVol® (SGE, Australie), si le composé est sous forme gazeuse aux conditions standards (25°C, 1 atm);
- une seringue chromatographique (SGE, Australie), si le composé est sous forme liquide aux conditions standards.

Une loupe est utilisée pour mieux connaître les volumes injectés. La précision de l'injection est de 2% du volume injecté dans tous les deux cas.

A chaque injection, la température et la pression atmosphérique sont relevées pour pouvoir calculer le nombre de moles injecté à l'aide de :

- la loi des gaz parfait, si le composé est sous forme gazeuse aux conditions standards;
- la densité molaire calculée par la corrélation empirique donnée par le DIPPR¹².

La température réelle est mesurée par une des 2 sondes Pt 100 Ω déjà étalonnées. La pression atmosphérique est mesurée par un baromètre digital. Une corrélation polynomiale (d'ordres 1 ou 2) est ensuite établie pour relier les surfaces des pics obtenus par le détecteur TCD (S) et les nombres de moles injectés (n_{inj}). Un exemple de l'étalonnage du capteur TCD est présenté dans la Figure 2-14. Les déviations relatives des nombres de moles injectés par rapport aux nombres de moles injectés sont généralement inférieures à 2%. Pour les autres composés étudiés dans ce travail, les déviations relatives maximales sont aussi de l'ordre de 2%.

Lors de mesures, la fraction molaire d'un échantillon est calculée à partir du nombre de moles de chaque composé. Ainsi, l'incertitude du nombre de moles est indispensable pour calculer l'incertitude de la fraction molaire. La contribution due à la corrélation est calculée de même façon que le cas de température.

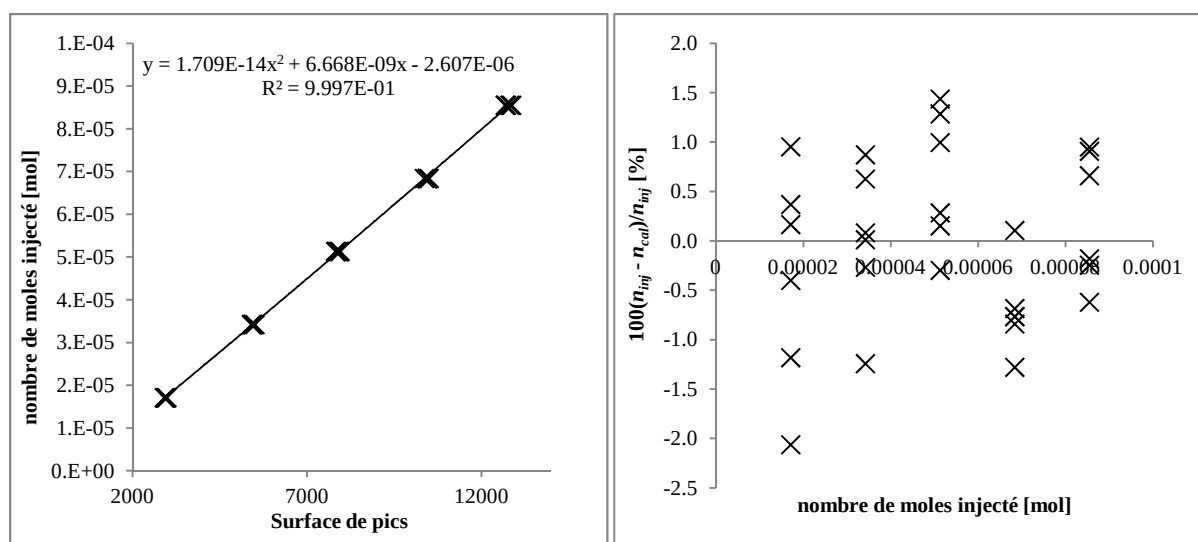


Figure 2-14. Etalonnage du capteur TCD pour l'éthanol dans le système diéthyle sulfure + éthanol. Gauche : corrélation entre les surfaces des pics obtenus par le détecteur TCD et les nombres de moles injectés. Droite : Déviations relatives des nombres de moles calculés par rapport aux nombres de moles injectés.

2.3.2. Protocole expérimental

La cellule d'équilibre est préalablement mise sous vide. Le composé 1 est introduit dans la cellule d'équilibre^b. Il est agité à la température d'étude jusqu'à ce que la pression soit stable. Le composé 2 est ensuite introduit jusqu'à la pression souhaitée. L'équilibre

^b Si le composé est liquide, il est préalablement dégazé et chargé à partir d'une presse thermique ou volumétrique. S'il est gazeux, le chargement s'effectue directement à partir de la bouteille de gaz.

thermodynamique est considéré atteint lorsque la température et la pression se stabilisent à un écart près de l'incertitude de mesure.

- Echantillonnage de la phase liquide

L'échantillonnage de la phase liquide est réalisé par la chambre PVT. Il est indispensable de faire reculer lentement le piston Pis_2 (voir la Figure 2-11) pour éviter le flash du liquide lors du remplissage de la chambre PVT. Pour ce faire, nous introduisons progressivement du gaz pressurisé par la connexion CGP_2 (voir la Figure 2-11) en augmentant la pression du gaz à l'aide du manomètre. Avant d'isoler le faible volume de la phase liquide, la chambre PVT doit être purgée par plusieurs cycles remplissage-vidange. Après la purge, la vanne V_4 est fermée et le liquide est comprimé à l'aide de la pressurisation à travers la connexion CGP_1 . La pression exercée doit dépasser celle du gaz vecteur pour que le ROLSITM liquide puisse échantillonner le liquide. Après plusieurs échantillonnages, le liquide restant est renvoyé à la cellule d'équilibre.

- Echantillonnage de la phase vapeur

Lorsque la pression d'équilibre est inférieure à la pression du gaz vecteur de CPG, l'utilisation la vanne VV est indispensable (voir la Figure 2-10). La vanne VV est tournée en position B afin de mettre le circuit bleu sous vide. Après la fermeture de la vanne V_5 , un échantillon de la phase vapeur est prélevé via le ROLSITM vapeur. La vanne VV est ensuite permutée en position A pour envoyer l'échantillon au CPG. Si la pression d'étude est supérieure à la pression du gaz vecteur, la vanne VV reste en position A et l'échantillonnage peut être directement effectué.

Avant chaque échantillonnage, les valeurs de pression et température sont relevées. La moyenne des pressions et des températures est calculée pour ce point de mesure. Plusieurs échantillons sont prélevés pour chaque phase. La répétabilité est définie par l'équation suivante :

$$Répétabilité = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{k=1}^N (\theta_k - \bar{\theta})^2} \quad Eq. 2-10$$

où N est le nombre de mesures effectuées, θ_k est le résultat de la $k^{ième}$ mesure et $\bar{\theta}$ est la moyenne des résultats. Les compositions sont considérées comme répétables lorsque la répétabilité d'au moins 5 échantillons est inférieure à 1% de la valeur moyenne. La Figure

2-15 présente un exemple de la répartition des compositions mesurées pour la phase liquide d'un mélange *n*-butane + éthanol. La valeur moyenne des compositions est prise pour chaque phase.

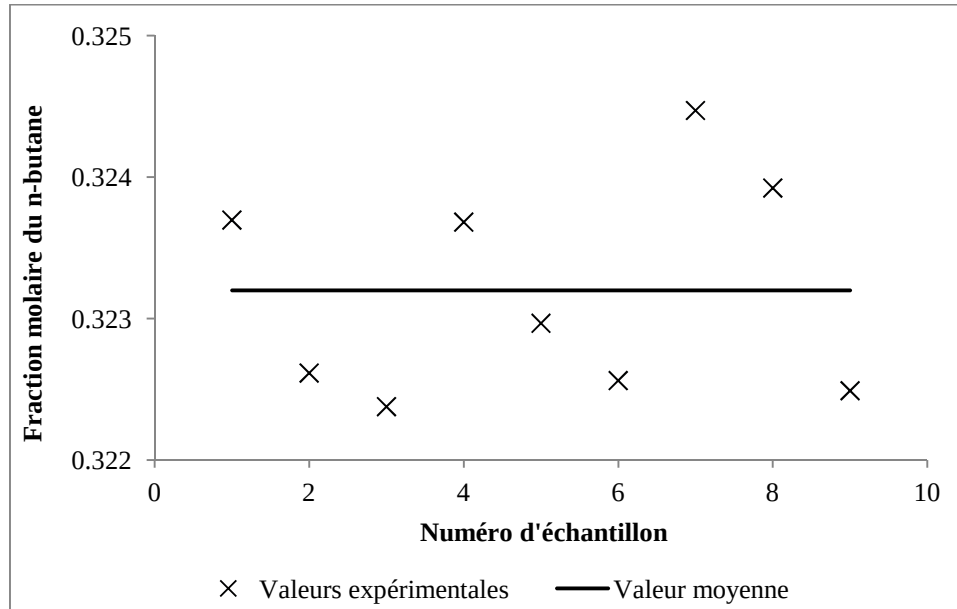


Figure 2-15. Exemple de la répartition des compositions de phases. (×) valeurs expérimentales ; (—) valeur moyenne

2.3.3. Incertitude de mesure

Le résultat d'une mesure n'est toujours qu'une approximation ou une estimation de la vraie valeur du mesurande (i.e. la grandeur à mesurer). La différence entre les deux est l'erreur de mesure. Ce dernier consiste en l'erreur aléatoire et l'erreur systématique (voir la Figure 2-16).

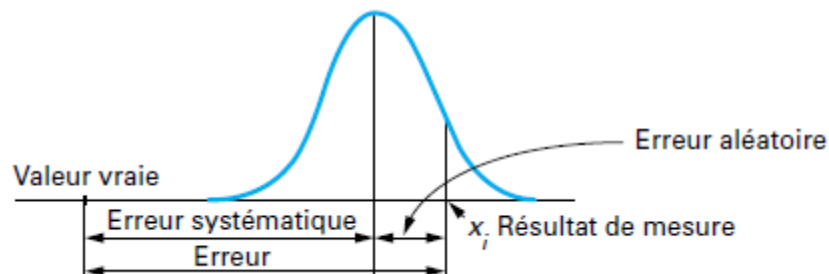


Figure 2-16. Illustration de l'erreur aléatoire et l'erreur systématique⁵¹

L'erreur de mesure doit être **minimisée** et **maîtrisée** pour que le résultat annoncé se rapproche de la valeur vraie. L'erreur aléatoire peut être réduite par répétition des mesures et

l'erreur systématique peut être diminuée par application de corrections (par étalonnage dans notre cas). Après ces opérations, le résultat subsiste encore une incertitude. En pratique, l'incertitude de mesure quantifie le doute apporté au résultat de mesure. Elle est généralement présentée par un intervalle dans laquelle se trouve très probablement la valeur vraie du mesurande.

Basées sur la méthodologie présentée par Techniques de l'Ingénieur⁵¹ et inspiré par le National Institute of Standards and Technology (NIST)⁵², les méthodes de calcul des incertitudes de P , T , x et y sont établies pour nos mesures d'ELV. Deux sources primordiales sont prises en considération : la répétabilité de mesures et l'étalonnage. Elles sont respectivement évaluées et ensuite combinées. L'incertitude standard composée de ces deux sources est multiplié par un facteur d'élargissement k égal à 2. Ce facteur attribue un niveau de confiance de 95% pour une distribution normale. Le détail des méthodes de calcul est présenté dans l'Annexe B.

2.4. Validation du nouveau dispositif

Nous avons décrit auparavant le nouveau dispositif, notamment les adaptations permettant l'échantillonnage à des pressions inférieures à 3 bar. Afin de valider les performances de ce nouveau dispositif de mesure des ELV, nous avons choisi d'étudier 4 systèmes binaires : 2 systèmes de type alcane + alcool et 2 systèmes comprenant un composé soufré. Ils ont été déjà étudiés par plusieurs auteurs à l'aide de différentes techniques (voir le Tableau 2-2).

Tableau 2-2. Systèmes choisis pour la validation du dispositif

Système binaire	T [K]	Technique de mesure	Type de données	Référence
<i>n</i> -Butane + Ethanol	323,75	SynT	PTx	Holderbaum et al. ⁵³
	323,13	SynT	PTx	Moilanen et al. ⁵⁴
	323,24	SynVis	PTx	Deak et al. ¹⁸
	323,25	AnT	$PTxy$	Soo et al. ⁵⁵
<i>n</i> -Pentane + 1-Butanol	333,15	SynT	PTx	McDougal et al. ⁵⁶
Diéthyle sulfure + <i>n</i> -Butane	317,60	SynT	PTx	Dell'Era et al. ⁵⁷
Diéthyle sulfure + Ethanol	343,15	AnP	$PTxy$	Sapei et al. ⁵⁸

Les informations concernant les produits chimiques utilisés sont regroupées dans le Tableau 2-3. Les colonnes de CPG et les températures de four correspondantes pour chaque système sont présentées dans le Tableau 2-4. Le débit du gaz vecteur (hélium) est réglé à

environ 30 mL.min⁻¹. Toutes les données mesurées et les incertitudes correspondantes sont résumées dans l'Annexe C.

Tableau 2-3. Produits chimiques utilisés

Nom	No. CAS	Fabricant	Pureté
<i>n</i> -Butane	106-97-8	Air Liquide	99,5 % (v/v)
<i>n</i> -Pentane	109-66-0	Sigma-Aldrich	99,0 mol% (CPG)
Ethanol	64-17-5	Fisher Chemical	99,99 mol% (CPG)
1-Butanol	71-36-3	Sigma-Aldrich	99,4 mol% (CPG)
Diéthyle sulfure	352-93-2	Sigma-Aldrich	98,0 mol% (CPG)

Tableau 2-4. Colonnes de CPG et température du four

Système binaire	Colonne de CPG	<i>T</i> four [K]
<i>n</i> -Butane + Ethanol	100/120, HayeSep T, 1,6m/2mm, Restek, France	413
<i>n</i> -Pentane + 1-Butanol	50 / 80, Porapak Q, 2,1m / 2mm, Restek, France	503
Diéthyle sulfure + <i>n</i> -Butane	50 / 80, Porapak Q, 2,1m / 2mm, Restek, France	493
Diéthyle sulfure + Ethanol	50 / 80, Porapak Q, 2,1m / 2mm, Restek, France	493

2.4.1. *n*-Butane + éthanol

A 323 K, Holderbaum et al.⁵³ et Moilanen et al.⁵⁴ ont mesuré des données d'ELV à l'aide de la technique SynT. Leurs données couvrent entièrement la plage de pression de cette isotherme (1 – 5 bar). Deak et al.¹⁸ ont mesuré des pressions de bulle entre 2,4 et 5 bar par la méthode SynVis. Néanmoins pour ces trois références, les compositions de la phase vapeur (*y*) sont manquantes. Soo et al.⁵⁵ ont mesuré des données de *PTxy* à l'aide d'un dispositif similaire à celui proposé par Laugier et Richon⁴⁷ (schéma classique, voir Figure 2-5). Ils n'ont déterminé que les points d'ELV au-delà de 3,8 bar, à cause du manque de force motrice à plus faible pression. Notre nouveau dispositif permet de mesurer des données d'ELV avec détermination de la composition liquide et vapeur (*PTxy*) à partir de 0,4 bar à la température de 323.22 K.

Les 5 sets de données sont présentés dans la Figure 2-17. Ils sont globalement cohérents entre eux. Les faibles écarts sont probablement dus aux légères différences de température. Notre dispositif présente un avantage par rapport aux autres : il permet de déterminer expérimentalement le diagramme d'ELV complet (*PTxy*) sur toute la plage de pression de cette isotherme.

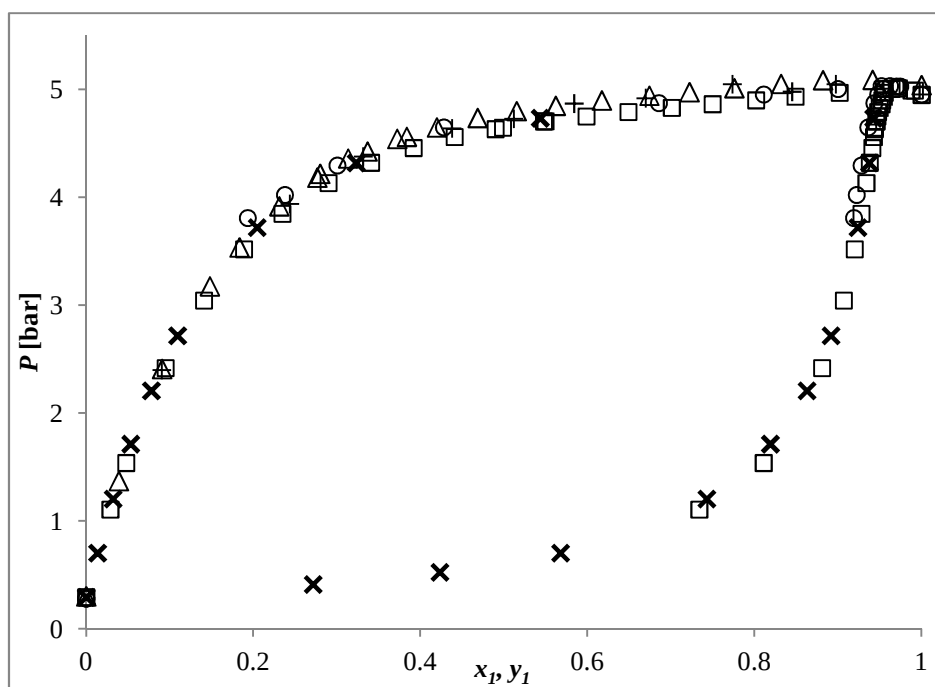


Figure 2-17. ELV du système *n*-butane (1) + éthanol (2). (x) Ce travail à 323,22 K ; (Δ) Holderbaum et al.⁵³ à 323,75 K par SynT ; ($\square$) Moilanen et al.⁵⁴ à 323,13 K par SynT (y calculé par l'EdE SRK¹¹) ; (+) Deak et al.¹⁸ à 323,24 K par SynVis ; ($\circ$) Soo et al.⁵⁵ à 323,25 K par AnT.

2.4.2. *n*-Pentane + 1-butanol

A 333 K, McDougal et al.⁵⁶ ont mesuré des données de PTx (y calculé par l'EdE SRK¹¹) à l'aide de la technique SynT. Toute la plage de cette isotherme (0,2 – 2,2 bar) est couverte. En plus du nouveau dispositif, nous avons utilisé un autre équipement pour comparer les performances : un dispositif de type AnT classique (voir la Figure 2-5), sans les adaptations précédemment présentées. En effet, une méthode alternative a été utilisée pour effectuer des mesures à basse pression avec le dispositif AnT classique, avant le développement du nouveau dispositif. La cellule d'équilibre a été pressurisée par l'hélium (gaz inerte) pour que les deux phases puissent être échantillonnées par le ROLSITM. La méthode similaire a été appliquée par Ghizellaoui et al.⁵⁹. Le diagramme complet ($PTxy$) a été ainsi déterminé.

Les 3 sets de données sont présentés dans la Figure 2-18. Ils sont globalement cohérents entre eux. En traçant la volatilité relative α en fonction de la composition liquide (voir la Figure 2-19), nous constatons que les données mesurées par la méthode AnT avec l'ajout de l'hélium présentent une dispersion plus remarquable que celles mesurées avec notre nouveau dispositif. Il se peut que le déplacement de l'équilibre dû à l'ajout de gaz inerte ne soit pas négligeable. En effet, le mélange binaire devient ternaire. Un autre désavantage de cette méthode est la nécessité de vider la cellule après chaque point de mesure. Cette étape

indispensable ne permet pas de faire des mesures de manière continue, comme notre nouveau dispositif. La consommation de produits chimiques devient aussi plus importante.

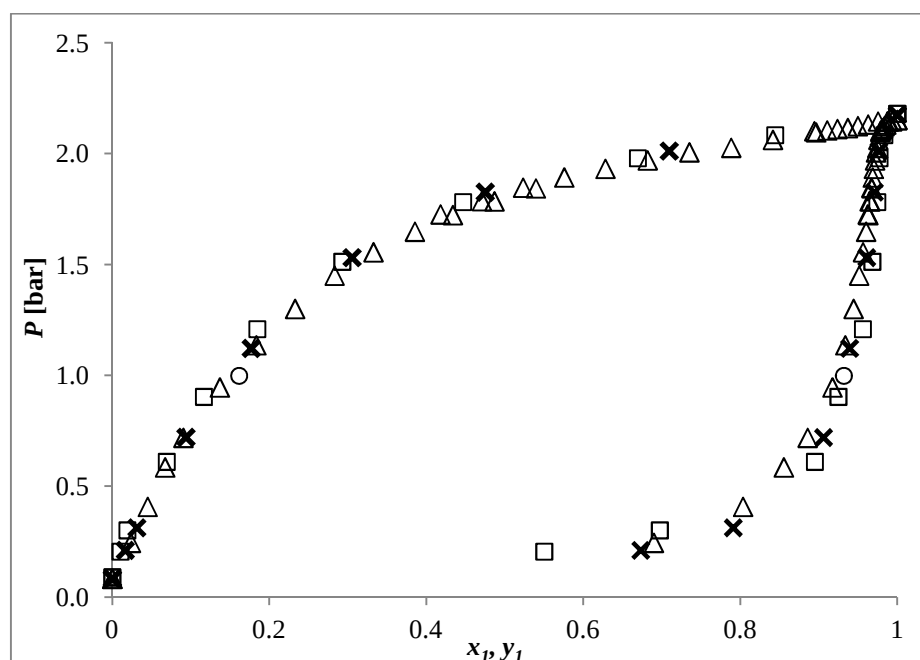


Figure 2-18. ELV du système *n*-pentane (1) + 1-butanol (2). (×) Ce travail à 333,66 K par le nouveau dispositif ; (□) ce travail à 333,67 K par AnT avec l'ajout de l'hélium ; (Δ) McDougal et al.⁵⁶ à 333,15 K par SynT (y calculé par l'EdE SRK¹¹).

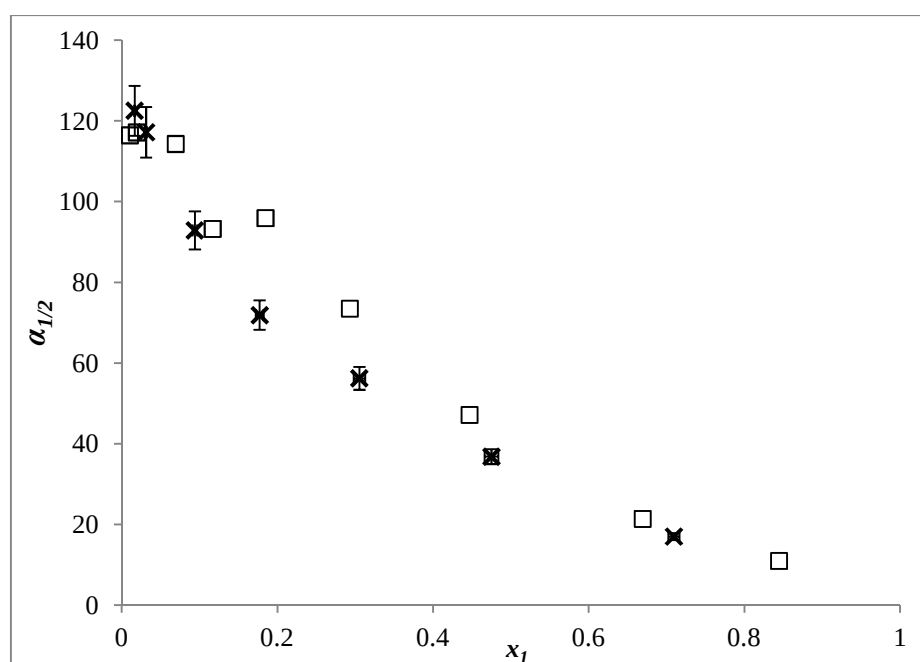


Figure 2-19. Volatilité relative de *n*-pentane (1) / 1-butanol (2). (×) Ce travail à 333,66 K par le nouveau dispositif ; (□) ce travail à 333,67 K par AnT avec pressurisation par hélium.

2.4.3. Diéthyle sulfure + *n*-butane et diéthyle sulfure + éthanol

Le système diéthyle sulfure + *n*-butane a été étudié par Dell'Era et al.⁵⁷ par la technique SynT à 317 K. Sapei et al.⁵⁸ ont mesuré les données d'ELV de diéthyle sulfure + éthanol à

343 K par un ébulliomètre cité auparavant³⁰. A l'aide de notre nouveau dispositif, nous avons étudié également ces deux systèmes. En traçant les différents sets de données (voir les Figures 2-20 et 2-21), nous observons de bonnes cohérences entre les données de la littérature et les nôtres. Toutefois, les données issues de la littérature ont été mesurées par deux techniques différentes. Avec notre nouveau dispositif, les diagrammes de phase complets (PT_{xy}) des deux systèmes ont été mesurés.

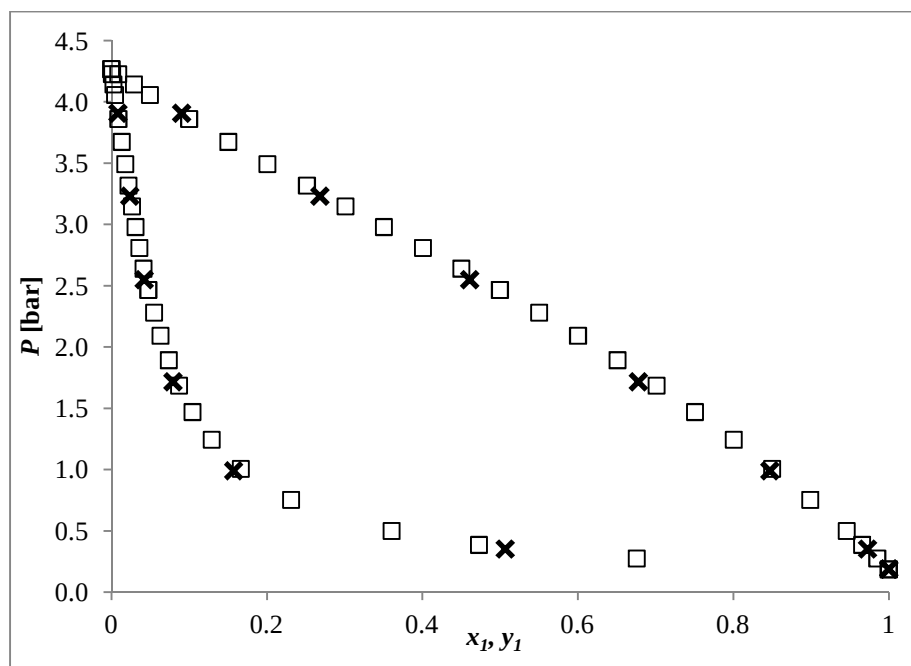


Figure 2-20. ELV du système diéthyle sulfure (1) + *n*-butane (2). (×) Ce travail à 317,62 K ; (□) Dell'Era et al.⁵⁷ à 317,60 K par SynT (y calculé par l'EdE SRK¹¹).

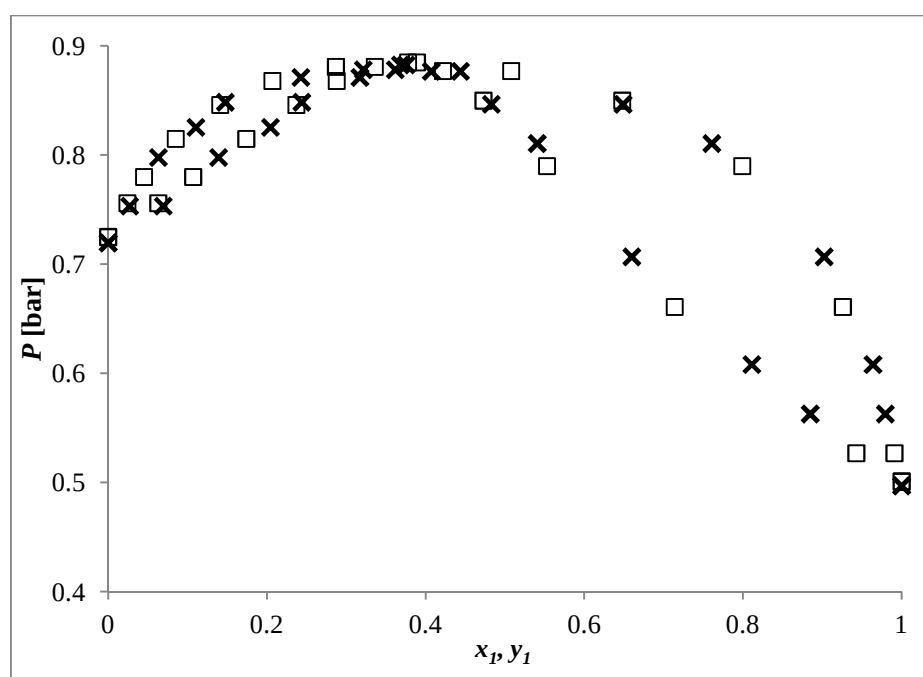


Figure 2-21. ELV du système diéthyle sulfure (1) + éthanol (2). (×) Ce travail à 343,13 K ; (□) Sapei et al.⁵⁸ à 343,15 K par AnP.

2.5. Nouveaux systèmes étudiés

Notre recherche bibliographique n'a pas permis d'identifier des données d'ELV pour les mélanges de type 1-mercaptan + 1-alcool. C'est pourquoi, nous avons entrepris de mesurer l'ELV du système binaire 1-pentanethiol + 1-pentanol (deux isothermes) à l'aide de notre dispositif expérimental.

Dans l'objectif d'étendre la prédiction par notre modèle à des systèmes ternaires, nous nous sommes intéressés au système ternaire *n*-hexane + 1-pentanol + 1-pentanethiol. La procédure expérimentale consiste à préparer un mélange de 1-pentanol + 1-pentanethiol (rapport molaire environs 4/6) dans la cellule d'équilibre et à rajouter progressivement du *n*-hexane. Au total 6 points d'ELV ont été mesurés pour différentes conditions de température et pression.

Les informations concernant les produits chimiques utilisés sont récapitulées dans le Tableau 2-5. La colonne chromatographique utilisée pour ces deux systèmes est « 80 / 100, Squalane, 2 m / 2 mm » Restek, France. La température du four est maintenue à 423 K. Le débit du gaz vecteur (hélium) est régulé autour de 30 mL.min⁻¹.

Tableau 2-5. Produits chimiques utilisés

Nom	No. CAS	Fabricant	Pureté
<i>n</i> -hexane	110-54-3	ACROS Organics	99,4% (CPG)
1-pentanol	71-41-0	Sigma-Aldrich	≥ 99% (CPG)
1-pentanethiol	110-66-7	Sigma-Aldrich	98% (CPG)

Les données du système binaire 1-pentanethiol + 1-pentanol sont graphiquement présentées dans la Figure 2-22.

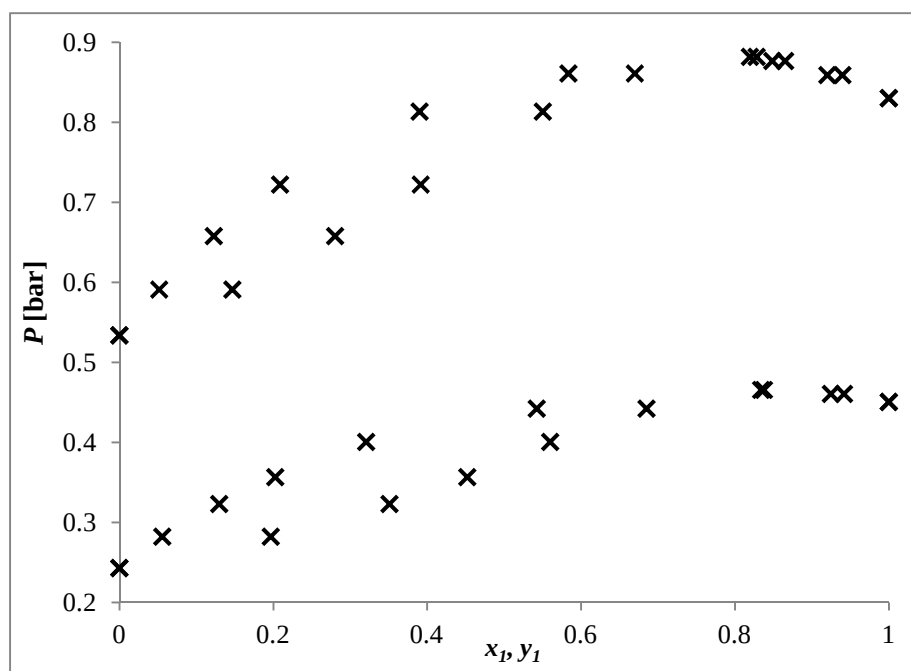


Figure 2-22. ELV du système 1-pentanethiol (1) + 1-pentanol (2). (x) Ce travail à 372,75 K et 392,72 K.

Nous présentons un point de mesures du système ternaire *n*-hexane + 1-pentanol + 1-pentanethiol dans la Figure 2-23.

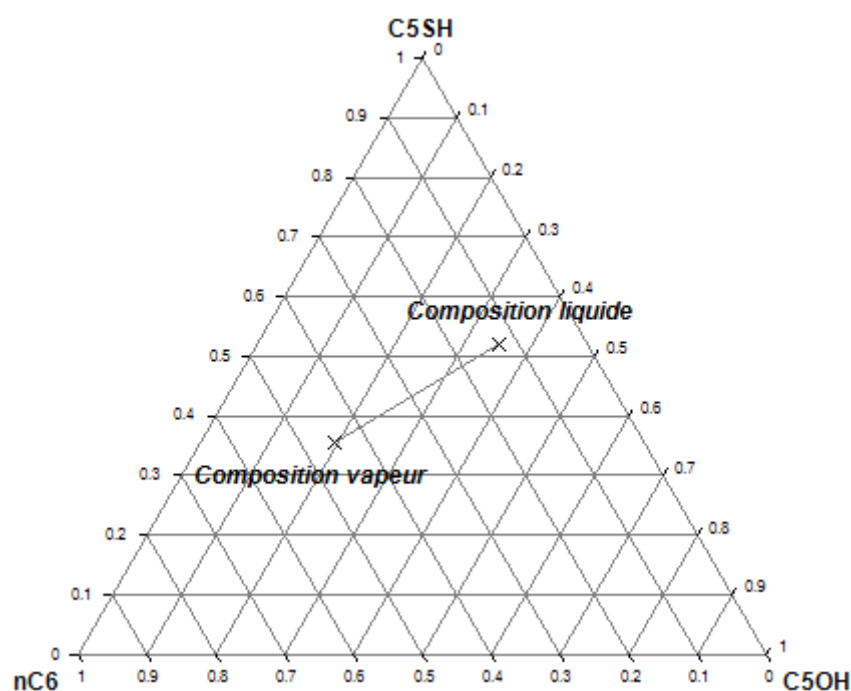


Figure 2-23. Un point de mesures du système ternaire *n*-hexane + 1-pentanol + 1-pentanethiol à 392,69 K et 1,518 bar. (x) ce travail.

Toutes les données mesurées et les incertitudes correspondantes sont résumées dans l'Annexe C. Leurs comparaisons avec les prédictions par modèles thermodynamiques seront présentées dans le paragraphe 4.5.5.

2.6. Remarques conclusives

Comparé au schéma initial tel que proposé par Laugier et Richon ⁴⁷, les principales modifications innovantes de notre nouveau dispositif sont les systèmes d'échantillonnage pour les phases vapeur et liquide.

L'avantage principal du système d'échantillonnage liquide est la possibilité de maîtriser la pression différentielle entre le lieu de prélèvement et la ligne de transfert, c.-à.-d., la force motrice du prélèvement. Pour échantillonner des liquides (plus denses et visqueux que les vapeurs), la force motrice nécessaire est plus importante. Le manque de pression différentielle signifierait des temps de prélèvement important et un risque d'obtenir des mesures fausses (vaporisation lente, etc.). Néanmoins, par le système d'échantillonnage proposé, l'étude des mélanges encore plus visqueux à basse pression peut être envisagée.

Afin de tester la robustesse du nouveau système d'échantillonnage, nous avons refait le remplissage de la chambre PVT et l'échantillonnage du liquide comprimé pour certains points de mesures. Ce test nous a permis d'assurer la reproductibilité des compositions de liquide.

En ce qui concerne la phase vapeur, le nombre de moles maximum contenu dans un échantillon est en fonction du volume interne du circuit mis sous vide ($\approx 550 \mu\text{L}$ lors de la validation) et de la pression dans la cellule d'équilibre. Il est possible de faire varier la longueur du circuit pour mieux s'adapter à la plage de pression d'étude.

L'échantillonnage de la phase vapeur est plus facile à réaliser par le circuit sous vide en raison de la densité et la viscosité plus faibles. D'ailleurs, on n'a pas besoin de faire la vaporisation de l'échantillon comme dans le cas de la phase liquide.

Nous avons réalisé des mesures d'ELV pour 4 systèmes binaires connues dans la littérature afin de valider notre nouveau dispositif. Ces systèmes ont été étudiés par diverses techniques généralement utilisées à basse et moyenne pression. Nous avons constaté de bonnes cohérences entre les données fournies par le nouveau dispositif et celles dans la littérature. 3 principaux avantages de notre dispositif peuvent être soulignés :

- possibilité d'utiliser l'échantillonneur ROLSITM pour prélever à $P < P_{GV}$
- capacité de couvrir la plage de basse et moyenne pressions (0,1 – 10 bar)
- détermination des diagrammes complets (PT_{xy})
- consommation de produits chimiques relativement faible (volume minimum de liquide nécessaire : 15 mL)

Références du Chapitre 2

- (1) Christov, M.; Dohrn, R. High-Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1994–1999). *Fluid Phase Equilib* **2002**, 202 (1), 153–218.
- (2) Dohrn, R.; Peper, S.; Fonseca, J. M. S. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2000–2004). *Fluid Phase Equilib* **2010**, 288 (1–2), 1–54.
- (3) Fonseca, J. M. S.; Dohrn, R.; Peper, S. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2005–2008). *Fluid Phase Equilib* **2011**, 300 (1–2), 1–69.
- (4) Malanowski, S. Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. Part I. Circulation Methods. *Fluid Phase Equilib* **1982**, 8 (2), 197–219.
- (5) Abbott, M. M. Low-Pressure Phase Equilibria: Measurement of VLE. *Fluid Phase Equilib* **1986**, 29 (0), 193–207.
- (6) Raal, J. D.; Mühlbauer, A. L. *Phase Equilibria: Measurement and Computation*, Taylor & Francis.; Washington, D.C. USA, 1997.
- (7) Kolbe, B.; Gmehling, J. Thermodynamic Properties of Ethanol + Water. I. Vapour-Liquid Equilibria Measurements from 90 to 150°C by the Static Method. *Fluid Phase Equilib* **1985**, 23 (2–3), 213–226.
- (8) Gibbs, R. E.; Van Ness, H. C. Vapor-Liquid Equilibria from Total-Pressure Measurements. A New Apparatus. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, 11 (3), 410–413.
- (9) Barker, J. Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements. *Aust. J. Chem.* **1953**, 6 (3), 207–210.
- (10) Dicko, M.; Coquelet, C.; Theveneau, P.; Mougin, P. Phase Equilibria of H₂S-Hydrocarbons (Propane, N-Butane, and N-Pentane) Binary Systems at Low Temperatures. *J Chem Eng Data* **2012**, 57 (5), 1534–1543.
- (11) Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27 (6), 1197–1203.
- (12) Daubert, T. E.; Danner, R. P.; Sibul, H. M.; Stebbins, C. C. *DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties*; Design Institute for Physical Property Data, AIChE: New York, NY, 1993.
- (13) Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1968**, 14 (1), 135–144.
- (14) De Loos, T. W.; Van der Kooi, H. J.; Ott, P. L. Vapor-Liquid Critical Curve of the System Ethane + 2-Methylpropane. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, 31 (2), 166–168.
- (15) Meskel-Lesavre, M.; Richon, D.; Renon, H. New Variable Volume Cell for Determining Vapor-Liquid Equilibria and Saturated Liquid Molar Volumes by the Static Method. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1981**, 20 (3), 284–289.
- (16) Malanowski, S. Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. II. Dew- and Bubble-Point Method. *Fluid Phase Equilib* **1982**, 9 (3), 311–317.
- (17) Takagi, T.; Fujita, K.; Furuta, D.; Tsuji, T. Bubble Point Pressure for Binary Mixtures of Propane and Pentafluoroethane. *Fluid Phase Equilib* **2003**, 212 (1–2), 279–283.
- (18) Deak, A.; Victorov, A. I.; de Loos, T. W. High Pressure VLE in Alkanol + Alkane Mixtures. Experimental Results for N-Butane + Ethanol, +1-Propanol, +1-Butanol Systems and Calculations with Three EOS Methods. *Fluid Phase Equilib* **1995**, 107 (2), 277–301.
- (19) Nanu, D. E.; Poot, W.; Geană, D.; de Loos, T. W. Fluid Phase Equilibria of Binary N-Alkane + Squalane Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48 (3), 571–575.
- (20) Yerazunis, S.; Plowright, J. D.; Smola, F. M. Vapor-Liquid Equilibrium Determination by a New Apparatus. *AIChE J.* **1964**, 10 (5), 660–665.

- (21) Othmer, D. F. Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions. *Ind. Eng. Chem.* **1928**, 20 (7), 743–746.
- (22) Scatchard, G.; Raymond, C. L.; Gilmann, H. H. Vapor—Liquid Equilibrium. I. Apparatus for the Study of Systems with Volatile Components1. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (6), 1275–1278.
- (23) Jones, C. A.; Schoenborn, E. M.; Colburn, A. P. Equilibrium Still for Miscible Liquids. *Ind. Eng. Chem.* **1943**, 35 (6), 666–672.
- (24) Kretschmer, C. B.; Nowakowska, J.; Wiebe, R. Densities and Liquid—Vapor Equilibria of the System Ethanol—Isoöctane (2,2,4-Trimethylpentane) between 0 and 50°. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70 (5), 1785–1790.
- (25) Raal, J. D.; Code, R. K.; Best, D. A. Examination of Ethanol-N-Heptane, Methanol-N-Hexane Systems Using New Vapor-Liquid Equilibrium Still. *J. Chem. Eng. Data* **1972**, 17 (2), 211–216.
- (26) Susial, P.; Sosa-Rosario, A.; Rios-Santana, R. Vapor–Liquid Equilibria for Ethyl Acetate + Methanol at (0.1, 0.5, and 0.7) MPa. Measurements with a New Ebulliometer. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55 (12), 5701–5706.
- (27) Chen, R.; Zhong, L.; Xu, C. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Systems of Toluene + Ethanol and Toluene + Isopropanol at (101.3, 121.3, 161.3, and 201.3) kPa. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57 (1), 155–165.
- (28) Reddy, P.; Raal, J. D.; Ramjugernath, D. A Novel Dynamic Recirculating Apparatus for Vapour–liquid Equilibrium Measurements at Moderate Pressures and Temperatures. *Fluid Phase Equilib* **2013**, 358, 121–130.
- (29) Susial, P.; Sosa-Rosario, A.; Rios-Santana, R. Vapour-Liquid Equilibrium with a New Ebulliometer: Ester + Alcohol System at 0.5 MPa. *Chin. J. Chem. Eng.* **2010**, 18 (6), 1000–1007.
- (30) Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Aittamaa, J.; Liukkonen, S. Vapor–Liquid Equilibrium for the Binary Systems of 3-Methylpentane + 2-Methyl-2-Propanol at 331 K and + 2-Butanol at 331 K. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, 46 (3), 754–758.
- (31) Burgot, G.; Burgot, J.-L. *Méthodes instrumentales d’analyse chimique et applications*, 2e ed.; Lavoisier: Paris, 2006.
- (32) Coquelet, C.; Valtz, A.; Stringari, P.; Popovic, M.; Richon, D.; Mougin, P. Phase Equilibrium Data for the Hydrogen Sulphide + Methane System at Temperatures from 186 to 313 K and Pressures up to about 14 MPa. *Fluid Phase Equilib* **2014**, 383, 94–99.
- (33) Duarte, C. M. .; Crew, M.; Casimiro, T.; Aguiar-Ricardo, A.; Nunes da Ponte, M. Phase Equilibrium for Capsaicin+water+ethanol+supercritical Carbon Dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2002**, 22 (2), 87–92.
- (34) Théveneau, P.; Coquelet, C.; Richon, D. Vapour–liquid Equilibrium Data for the Hydrogen Sulphide + N-Heptane System at Temperatures from 293.25 to 373.22 K and Pressures up to about 6.9 MPa. *Fluid Phase Equilib* **2006**, 249 (1–2), 179–186.
- (35) Brunner, G.; Teich, J.; Dohrn, R. Phase Equilibria in Systems Containing Hydrogen, Carbon Dioxide, Water and Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib* **1994**, 100, 253–268.
- (36) Duran-Valencia, C.; Galicia-Luna, L. .; Richon, D. Phase Equilibrium Data for the Binary System N,N-Dimethylformamide + Ethylene and + Ethane at Several Temperatures up to 18 MPa. *Fluid Phase Equilib* **2002**, 203 (1–2), 295–307.
- (37) Inoue, M.; Azumi, K.; Suzuki, N. A New Vapor Pressure Assembly for Static Vapor-Liquid Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1975**, 14 (4), 312–314.
- (38) Campbell, A. N.; Kartzmark, E. M.; Anand, S. C. The Acetone – Acetic Anhydride – Carbon Disulfide System: Surface Tension, Viscosity, and Total and Partial Vapor Pressures. *Can. J. Chem.* **1971**, 49 (13), 2183–2192.

- (39) Kalra, H.; Robinson, D. . An Apparatus for the Simultaneous Measurement of Equilibrium Phase Composition and Refractive Index Data at Low Temperatures and High Pressures. *Cryogenics* **1975**, 15 (7), 409–412.
- (40) Kalra, H.; Robinson, D. B.; Krishnan, T. R. The Equilibrium Phase Properties of the Ethane-Hydrogen Sulfide System at Subambient Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1977**, 22 (1), 85–88.
- (41) Raal, J. D.; Mühlbauer, A. L. The Measurement of High Pressure Vapour-Liquid-Equilibria: Part II: Static Methods. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* **1994**, 2 (2-3), 88–104.
- (42) Guo, H.; Gong, M.; Dong, X.; Wu, J. A Static Analytical Apparatus for Vapour Pressures and (vapour + Liquid) Phase Equilibrium Measurements with an Internal Stirrer and View Windows. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, 76, 116–123.
- (43) Bobbo, S.; Stryjek, R.; Elvassore, N.; Bertucco, A. A Recirculation Apparatus for Vapor–liquid Equilibrium Measurements of Refrigerants. Binary Mixtures of R600a, R134a and R236fa. *Fluid Phase Equilib* **1998**, 150–151, 343–352.
- (44) Ruffine, L.; Barreau, A.; Brunella, I.; Mougin, P.; Jose, J. New Apparatus for Low-Temperature Investigations: Measurements of the Multiphase Equilibrium of Mixtures Containing Methane, Ethane, Propane, Butane, Methanol, and Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (22), 8387–8392.
- (45) Hou, S.-X.; Maitland, G. C.; Trusler, J. P. M. Measurement and Modeling of the Phase Behavior of the (carbon Dioxide + Water) Mixture at Temperatures from 298.15 K to 448.15 K. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, 73, 87–96.
- (46) Kim, C.-N.; Lee, E.-H.; Park, Y.-M.; Yoo, J.; Kim, K.-H.; Lim, J.-S.; Lee, B.-G. Vapor–Liquid Equilibria for the 1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a)+1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) System. *Int. J. Thermophys.* **2000**, 21 (4), 871–881.
- (47) Laugier, S.; Richon, D. New Apparatus to Perform Fast Determinations of Mixture Vapor–liquid Equilibria up to 10 MPa and 423 K. *Rev. Sci. Instrum.* **1986**, 57 (3), 469–472.
- (48) ARMINES. Procédé et dispositif pour prélever des micro-échantillons d'un fluide sous pression contenu dans un container. Brevet No. 2853414, 2003.
- (49) Théveneau, P.; Coquelet, C.; Richon, D. *Mesures d'équilibres "liquide-vapeur" du système binaire Catéchol/Méthyl-6 Guaiacol à 391.15 K*; Confidential Report CEP/TEP/2007-30; Mines Paristech, 2007; p 11.
- (50) ARMINES. Dispositif pour prélever des micro-échantillons d'un fluide à l'état liquide contenu dans un conteneur Brevet No. Demande 1460309, 2014.
- (51) Priel, M. Incertitudes de mesure et tolérances. *Tech. Ing. Capteurs Méthodes Mes.* **2013**, No. R285.
- (52) Taylor, B. N.; Kuyatt, C. E. *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; Rapport technique NIST Technical Note 1297; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 1994; p 24.
- (53) Holderbaum, T.; Utzig, A.; Gmehling, J. Vapour–liquid Equilibria for the System Butane/ethanol at 25.3, 50.6 and 72.5°C. *Fluid Phase Equilib* **1991**, 63 (1–2), 219–226.
- (54) Moilanen, P.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Pakkanen, M.; Aittamaa, J. Vapor–Liquid Equilibrium for Butane + Methanol, + Ethanol, + 2-Propanol, + 2-Butanol, and + 2-Methyl-2-Propanol (TBA) at 323 K. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53 (1), 83–88.
- (55) Soo, C.-B.; El Ahmar, E.; Coquelet, C.; Ramjugernath, D.; Richon, D. Vapor–liquid Equilibrium Measurements and Modeling of the N-Butane + Ethanol System from 323 to 423 K. *Fluid Phase Equilib* **2009**, 286 (1), 79–87.

- (56) McDougal, R. J.; Jasperson, L. V.; Wilson, G. M. Vapor–Liquid Equilibrium for Several Compounds Relevant to the Biofuels Industry Modeled with the Wilson Equation. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, 59 (4), 1069–1085.
- (57) Dell’Era, C.; Pokki, J.-P.; Uusi-Kyyny, P.; Pakkanen, M.; Alopaeus, V. Vapour–liquid Equilibrium for the Systems Diethyl Sulphide + 1-Butene, +cis-2-Butene, +2-Methylpropane, +2-Methylpropene, +n-Butane, +trans-2-Butene. *Fluid Phase Equilib* **2010**, 291 (2), 180–187.
- (58) Sapei, E.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Pokki, J.-P.; Alopaeus, V. Phase Equilibria on Binary Systems Containing Diethyl Sulfide. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 301 (2), 200–205.
- (59) Ghizellaoui, S.; Coquelet, C.; Richon, D.; Meniai, A.-H. Liquid–liquid Equilibrium of (water + 1-Propanol + 1-Pentanol) System at 298.15 and 323.15 K. *Fluid Phase Equilib* **2010**, 296 (1), 42–45.

3. EdE PC-SAFT et contribution de groupes

Une équation d'état (EdE) est une relation mathématique qui relie différentes variables intensives (T , P , ρ) d'un système physique. A partir d'une EdE, la totalité des propriétés thermodynamiques (masse volumique, enthalpie, entropie, capacité calorifique, équilibre entre phases etc.) d'un système peut être déterminée. Elle permet ainsi de calculer les propriétés thermodynamiques de corps purs et mélanges. Son application est large dans la conception de procédés industriels. Cependant, aucune EdE n'est universelle : elle peut être empirique ou avoir une base moléculaire. Les molécules présents dans les fluides s'attirent et se repoussent. La qualité de prédiction du modèle dépend du degré de raffinement de la prise en compte des interactions moléculaires. De nombreux efforts ont été effectués pour traiter des cas divers : molécules polaires, mélanges d'électrolytes, systèmes de polymères, fluides supercritiques etc.

Les développements dans l'industrie chimique nécessitent en conséquence des progrès en EdEs. Les EdEs cubiques de par leurs simplicités et leurs robustesses sont fréquemment employées. Cependant leurs simplicités font qu'il est indispensable de disposer des données expérimentales pour ajuster les paramètres (corps purs et mélanges). D'autres modèles dits « fondamentaux » sont très précis mais leurs nombres élevés de paramètres requièrent un nombre important de données. L'un des progrès importants est l'application de la mécanique statistique et la dynamique moléculaire au développement d'EdEs, comme la famille d'EdEs « Statistical Associating Fluid Theory » (« SAFT »). Ce type d'EdEs permet de représenter le comportement macroscopique d'un fluide à partir des considérations microscopiques (plus ou moins simplifiées par rapport à la réalité).

Dans cette thèse nous avons choisi d'utiliser l'EdE PC-SAFT (« Perturbed-Chain SAFT ») dont nous allons brièvement rappeler les grands principes. Nous commençons par la présentation des différentes interactions moléculaires susceptibles d'être rencontrées entre les molécules d'intérêt. La théorie de la perturbation sera ensuite présentée. Les différents termes de PC-SAFT correspondant à ces types d'interactions seront décrits par la suite. Le principe de contribution de groupes est souvent incorporé avec divers modèles pour prédire les propriétés thermodynamiques. Nous allons présenter les Méthodes de Contribution de Groupes (MCG) principalement rencontrées et détailler celle retenue dans ce travail. Enfin, la philosophie d'ajustement pour obtenir les paramètres de groupes et les paramètres disponibles seront également introduits.

3.1. Interactions moléculaires

Au niveau microscopique, deux molécules peuvent se repousser et s'attirer. Ces deux classes d'interactions moléculaires dépendent de la distance r entre les centres des molécules. La fonction reliant la force $F(r)$ et le potentiel d'interactions $\Gamma(r)$ s'exprime par :

$$F(r) = \frac{d\Gamma(r)}{dr} \quad \text{Eq. 3-1}$$

où $\Gamma(r)$ peut être représentée par la somme des contributions répulsive et attractive :

$$\Gamma(r) = \Gamma_{\text{répulsion}} + \Gamma_{\text{attraction}} \quad \text{Eq. 3-2}$$

3.1.1. Interactions répulsives

Lorsque la distance entre deux molécules diminue, ces dernières se repoussent à cause de la présence des électrons sur leur couche de valence. Plus les molécules s'approchent, plus le potentiel d'interactions répulsives augmente. Ce potentiel tend vers l'infinie lorsque la distance tend vers zéro. Cette tendance est due à l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques de deux molécules. La force répulsive est à courte portée.

3.1.2. Interactions attractives

Selon la nature de molécules (apolaire, polaire, ionique etc.), il existe plusieurs catégories de forces attractives : physique, quasi-chimique et chimique (électrolyte). Ces deux premières font l'objet de cette section, étant donnée leur présence entre les molécules d'intérêt (les sulfures, les 1-mercaptans, les n -alcane et les 1-alcools).

a. Interactions physiques

Entre les molécules neutres (non ioniques), les forces de van der Waals dominent les attractions physiques. Elles se caractérisent par un potentiel d'interaction faible de longue portée. Les forces de van der Waals comprennent 3 types : dispersion (London), dipôle-dipôle (Keesom) et dipôle-dipôle induit (Debye).

- Dipôle-dipôle (Keesom)

Une molécule polaire est électriquement neutre, mais possède un dipôle électrique permanent dû à la différence des électronégativités des atomes constituant la molécule. Le fait que les pôles positifs et négatifs s'attirent entraîne une force attractive (voir la Figure 3-1).

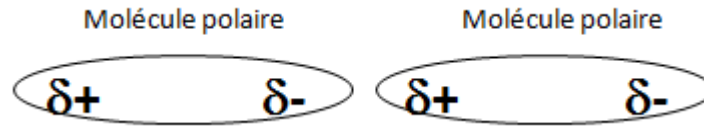


Figure 3-1. Illustration de l'interaction dipôle-dipôle

Le potentiel d'interaction entre deux dipôles dépend de la distance entre deux centres dipolaires (r), leurs moments dipolaires (μ) et l'orientation des moments dipolaires. Le potentiel d'interaction dipôle-dipôle moyen sur toutes les orientations peut être exprimé par :

$$\Gamma_{ij} = -\frac{1}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{k_B T (4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad \text{Eq. 3-3}$$

où le signe moins (-) indique la force attractive, k_B est la constante de Boltzman et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

- Dipôle-dipôle induit (Debye)

Toutes les molécules (polaire ou apolaire) sont polarisables. Un moment dipolaire peut se former lorsqu'une molécule subit une induction électrique, telle que la présence d'une molécule polaire. Le dipôle induit est instantané et peut attirer un autre dipôle permanent. La Figure 3-2 illustre ce type d'interactions entre une molécule polaire et une molécule apolaire.

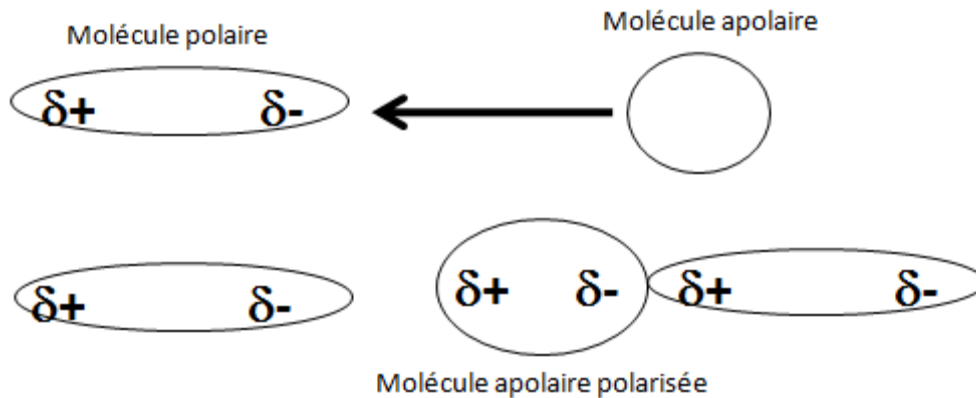


Figure 3-2. Illustration de l'interaction dipôle-dipôle induit

Le potentiel d'interaction moyen dû à l'induction des dipôles permanents peut être exprimé par :

$$\Gamma_{ij} = -\frac{\alpha_j \mu_i^2 + \alpha_i \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad \text{Eq. 3-4}$$

Le terme « polarisabilité » (α) permet de quantifier la tendance de la formation d'un dipôle instantané au sein de la molécule (polaire ou apolaire) en présence d'un dipôle voisin.

- Dipôle induit-dipôle induit (London)

Dans une molécule apolaire, le moment dipolaire est statistiquement nul. Mais un moment dipolaire temporaire peut se former par la distribution instantanément inhomogène de densité électronique au sein d'une molécule (voir la Figure 3-3). L'interaction dipôle induit-dipôle induit est plus souvent dite « **dispersion** ».

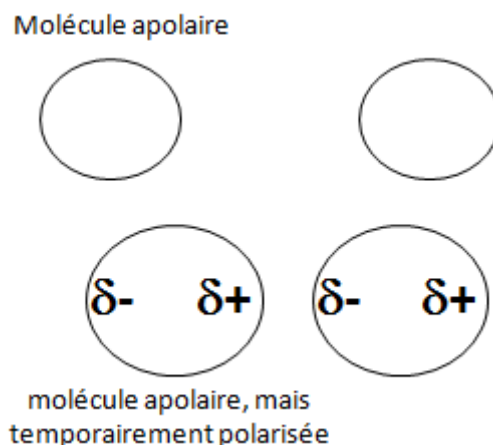


Figure 3-3. Illustration de l'interaction dipôle induit -dipôle induit (dispersion)

Le potentiel d'interaction moyen de l'interaction dispersive peut être exprimé par :

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) \quad \text{Eq. 3-5}$$

où I est la première énergie d'ionisation de molécule (i.e. l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la molécule). Ce type d'interaction existe entre toutes les molécules, car la polarisabilité et la première énergie d'ionisation d'une molécule ne sont jamais nulles. Il est le seul type universel d'interactions attractives.

Parmi les 3 types, la contribution de la dispersion dépasse souvent celles de Keesom et de Debye. En générale, la dispersion domine les interactions de van der Waals, excepté pour de petites molécules polaires telles que H_2O . L'interaction de Keesom devient significative entre les molécules ayant des moments dipolaires supérieurs à 1 D. L'interaction de Debye est généralement la plus faible parmi les 3 types, voire entre des molécules polaires. Une discussion plus détaillée concernant les forces de van der Waals est présentée dans l'ouvrage de Kontogeorgis et Folas en 2010 ¹.

Outre les forces de van der Waals, il existe également d'autres types de forces physiques liées au quadrupole, telles que dipôle-quadrupole et quadrupole-quadrupole. Leurs contributions sont souvent plus faibles. Mais elles peuvent être considérables dans certains cas (ex. CO_2 , N_2 etc.)¹.

b. Interactions quasi-chimiques : liaisons hydrogènes

Les forces quasi-chimiques réfèrent aux interactions acido-basiques de Lewis. Le transfert de charges électriques entre les molécules entraîne la formation des liaisons (de l'ordre de 10 kJ.mol^{-1}) plus fortes que les forces physiques (souvent moins de 1 kJ.mol^{-1}), mais plus faibles que les liaisons chimiques (de 100 à 1000 kJ.mol^{-1}). Les liaisons hydrogènes sont un exemple typique des interactions quasi-chimiques.

Une liaison hydrogène est établie lorsqu'un atome d'hydrogène, lié à un atome très électronégatif (ex. : oxygène, azote et fluor), s'approche d'un autre atome qui est également très électronégatif et qui est porteur d'un doublet électrique libre. Les liaisons hydrogènes sont responsables de la formation d'oligomères à partir de monomères (voir la Figure 3-4). Ce type d'interactions est appelé « **association** » en thermodynamique.

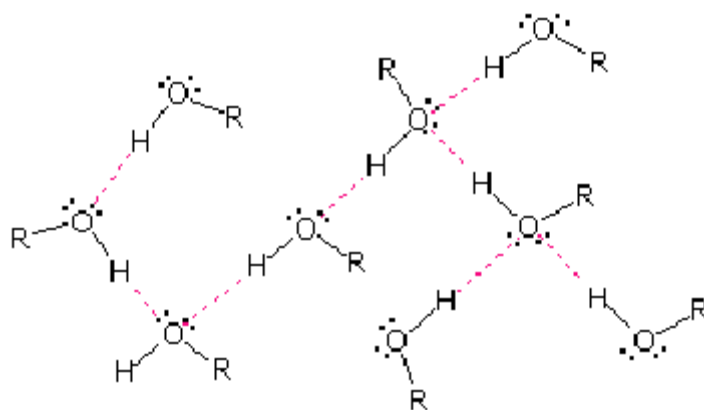


Figure 3-4. Illustration de liaisons hydrogènes dans un alcool

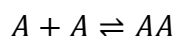
Les molécules ayant à la fois des donneurs et des accepteurs d'électrons peuvent s'associer soit avec des molécules identiques (« auto-association »), soit avec d'autres molécules (« association croisée »). Parmi les molécules ciblées dans cette étude, les alcools sont auto-associatifs, tandis que les mercaptans (R-SH) le sont potentiellement. En effet, l'atome S a la même structure électronique de valence que l'atome O, mais l'atome S est moins électronégatif (2,58 pour S contre 3,44 pour O d'après Haynes et al.²). Les molécules

étant soit donneurs soit accepteurs d'électrons ne sont pas auto-associatives. Toutefois, une association croisée peut avoir lieu lors de la présence de molécules associatives (auto-associatives). Il s'agit alors de la « solvation ». Cela se produit entre les sulfures (R-S-R') et les alcools.

Les EdEs cubiques classiques (ex. Soave-Redlich-Kwong ³ et Peng-Robinson ⁴) avec les règles de mélanges classiques (van der Waals) ne sont pas adaptés pour décrire l'équilibre entre phases de fluides associatifs ¹. De nombreuses considérations ont été suggérées dans la littérature pour mieux traiter l'association par les modèles thermodynamiques. Nous citons 3 approches ci-dessous :

- Approche chimique

L'approche chimique considère l'interaction associative comme une réaction chimique réversible :



La réaction réversible est caractérisée par une constante d'équilibre. Cette approche a été initialement proposé par Dolezalek ⁵. Hayden et O'Connell ⁶ l'ont appliquée pour déterminer le second coefficient du viriel. L'approche chimique a été ensuite couplée avec des EdEs pour déterminer les propriétés thermodynamiques des composés associatifs (ex. Heidemann et Prausnitz ⁷, Ikononou et Donohue ⁸). Anderko ^{9,10} a supposé la séparation complète des termes « physique » et « chimique » et exprimé la facteur de compressibilité par :

$$Z = Z^{physique} + Z^{chimique} - 1 \quad \text{Eq. 3-6}$$

La performance de l'approche chimique dépend de 3 facteurs : l'EdE utilisée, les règles de combinaison reliant les paramètres d'oligomères et ceux de monomères, et le nombre et le type de réactions considérées.

- Approche quasi-chimique

L'approche quasi-chimique a été originalement proposé par Guggenheim ¹¹. Il suggère que la non-idéalité des fluides peut être assignée à la présence de mélange non-aléatoire à l'échelle moléculaire. L'approche quasi-chimique ne distingue pas explicitement les interactions associatives des autres interactions de van der Waals. Elle traite l'association en attribuant de grands paramètres d'énergie. Plusieurs modèles largement utilisés par l'industrie sont basés sur cette théorie, par exemple Non-Random Two-Liquid (NRTL) ¹² et Universal

QUAsiChemical (UNIQUAC) ¹³. Noter que ces modèles sont des modèles de coefficient d'activité. Toutefois, le couplage des modèles de coefficient d'activité à des EdEs est réalisable avec des règles de mélanges combinées (ex. Huron et Vidal ¹⁴ et Wong et Sandler ¹⁵).

- Approche mécanique statistique

L'approche mécanique statistique décrit le comportement des particules individuelles dans un système physique par une approche statistique. Elle permet de relier les propriétés microscopiques de particules aux propriétés thermodynamiques (macroscopiques, facteur de Boltzmann). Nous citons la théorie de Wertheim ¹⁶⁻¹⁹ qui sert de base au calcul du terme associatif de la famille d'EdEs SAFT. Une autre application de cette approche est la combinaison d'une EdE cubique avec un terme associatif : Cubic-Plus-Association (CPA) ²⁰.

3.1.3. Représentation du potentiel d'interactions

Pour représenter le potentiel d'interaction (Eq. 3-2), plusieurs formes ont été proposées. Afin de faciliter l'utilisation, le potentiel d'interactions est présenté de manière empirique, avec des paramètres ajustables pour reproduire les propriétés de fluides réels. Un exemple typique est la fonction de Mie²¹ avec 4 paramètres ajustables : A , B , m et n .

$$\Gamma(r) = \frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad \text{Eq. 3-7}$$

Le potentiel de Lennard-Jones (largement utilisé dans la simulation moléculaire) est dérivé de la fonction de Mie :

$$\Gamma(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Eq. 3-8}$$

Le terme $(\sigma/r)^{12}$ représente la répulsion à courte distance, alors que l'attraction est représentée par le terme $(\sigma/r)^6$. L'attraction ici est référée aux interactions de van der Waals. Elle domine à longue distance. La Figure 3-5 représente l'évolution du potentiel en fonction de la distance r . La flexibilité de la fonction (Eq. 3-8) provient des deux paramètres ajustables : le potentiel minimum ε et le diamètre de collision entre deux molécules σ . Le potentiel de Lennard-Jones permet de bien représenter les interactions entre de petites molécules apolaires (ex. argon et méthane).

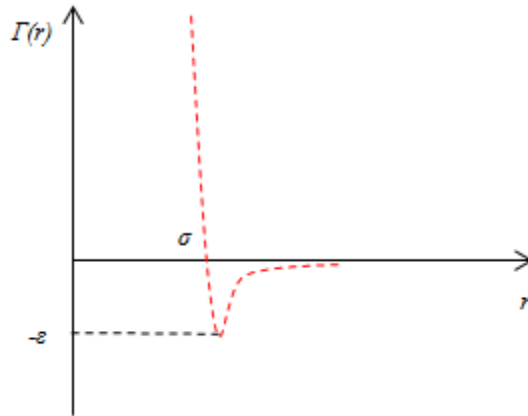


Figure 3-5. Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel à puits carré a pour objectif de simplifier la forme de Lennard-Jones :

$$\Gamma(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad \text{Eq. 3-9}$$

Ce potentiel propose une fonction discrète avec un 3^{ème} paramètre ajustable : la largeur du puits λ (voir la Figure 3-6). Les molécules sont assimilées à des sphères dures et impénétrables, au lieu de sphères molles et pénétrables dans le cas de Lennard-Jones.

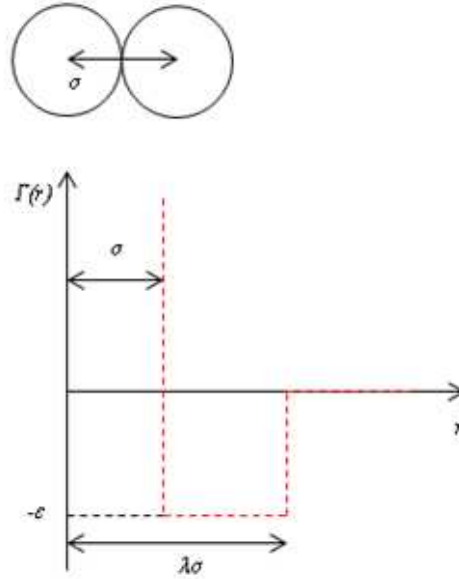


Figure 3-6. Potentiel à puits carré

Chen et Kreglewski ²² ont suggéré une forme modifiée du potentiel à puits carré, en prenant en considération l'interpénétration entre deux molécules :

$$\Gamma(r) = \begin{cases} \infty & r \leq (\sigma - s_1) \\ 3\epsilon & (\sigma - s_1) < r \leq \sigma \\ -\epsilon & \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad \text{Eq. 3-10}$$

La limite de l'interpénétration est désignée par s_1 (voir la Figure 3-7). Les auteurs ont suggéré la relation empiriques $s_1=0,12\sigma$.

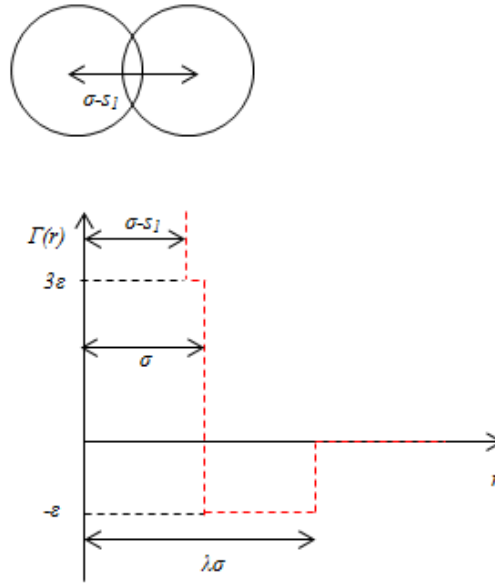


Figure 3-7. Potentiel à puits carré modifié

Lors du développement d'un modèle thermodynamique, il est possible de retenir une ou des approche(s) pour décrire les interactions moléculaires, par conséquent pour déduire les expressions mathématiques explicites. Dans le cas de l'EdE PC-SAFT, l'association est décrite par le potentiel à puits carré, tandis que la dispersion est modélisée par une combinaison du potentiel à puits carré modifié et le potentiel de Lennard-Jones :

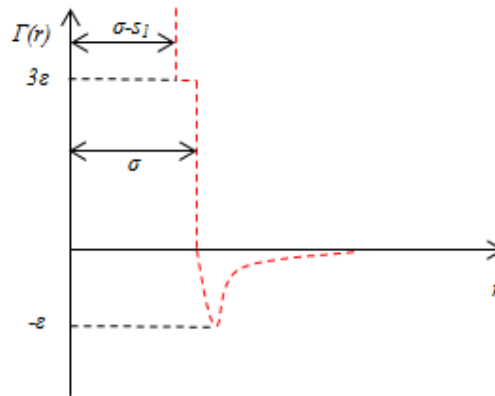


Figure 3-8. Potentiel d'interactions utilisé par PC-SAFT pour décrire la dispersion

L'expression du potentiel devient :

$$\Gamma(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma - s_1 \\ 3\epsilon & \sigma - s_1 < r \leq \sigma \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & r > \sigma \end{cases} \quad \text{Eq. 3-11}$$

Le lecteur est invité à consulter les ouvrages de Prausnitz et al.²³ et Kontogeorgis et Folas¹ pour plus de détails sur les descriptions des potentiels d'interaction.

3.2. Théorie de la perturbation

La théorie de perturbation décrit le potentiel d'interactions à partir d'un terme de référence Γ_0 et d'un terme de perturbation Γ_p :

$$\Gamma(r) = \Gamma_0(r) + \Gamma_p(r) \quad \text{Eq. 3-12}$$

Γ_0 est le potentiel d'un système non perturbé. Son expression est connue et liée au potentiel total. Γ_p est un développement limité du résidu entre le potentiel total et la référence.

Zwanzig ²⁴ a appliqué la théorie de la perturbation en exprimant l'énergie libre d'Helmholtz d'un système par un développement limité jusqu'à l'ordre 2.

$$\frac{A}{Nk_B T} = \frac{A_0}{Nk_B T} + \frac{A_1}{Nk_B T} + \frac{A_2}{Nk_B T} \quad \text{Eq. 3-13}$$

où A_0 est l'énergie libre d'Helmholtz de l'état de référence, A_1 et A_2 sont les contributions de perturbation d'ordre 1 et d'ordre 2, N est le nombre de molécules et k_B est la constante de Boltzmann. L'expression explicite de la perturbation d'ordre 1 est écrite par Zwanzig ²⁴ :

$$\frac{A_1}{Nk_B T} = \frac{2\pi N\rho}{k_B T} \int_0^\infty \Gamma_p(r) g_0(r) r^2 dr \quad \text{Eq. 3-14}$$

où g_0 est la fonction de distribution radiale indiquant la probabilité de trouver une autre molécule à une distance de r à partir de la molécule considérée, et ρ est la densité moléculaire^c. Le terme d'ordre 2 est plus complexe à évaluer. L'expression explicite a été décrite par Zwanzig ²⁴ et simplifiée par Barker et Henderson ²⁵ :

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -\frac{\pi\rho}{k_B T} \int_0^\infty \Gamma_p^2(r) g_0(r) \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_0 r^2 dr \quad \text{Eq. 3-15}$$

Barker et Henderson ²⁵ ont introduit le terme $(\partial \rho / \partial P)_0$, la compressibilité macroscopique du fluide de référence. La fonction de distribution radiale du fluide de référence est également présente dans cette expression.

Les 3 équations ci-dessus montrent l'importance du choix du fluide de référence : son énergie libre d'Helmholtz (A_0) et la fonction de distribution radiale (g_0) doivent être connues.

^c La densité moléculaire est définie par N/V , i.e. le nombre de molécules par unité de volume.

3.3. Les différents termes de l'EdE PC-SAFT

Les EdEs SAFT considèrent les molécules comme des chaînes de segments sphériques et permettent de prendre en compte explicitement de diverses interactions moléculaires (dispersion, association etc.). Partant de la théorie de Wertheim¹⁶⁻¹⁹, Chapman et al.^{26,27} ont développé la première EdE SAFT (nommée SAFT-0). De nombreuses versions existent actuellement, telles que LJ-SAFT²⁸, SAFT-VR²⁹, Soft-SAFT³⁰, PC-SAFT³¹, SAFT-VR-Mie³² etc.

Dans une EdE de type SAFT, l'état de référence est un fluide de segments sphériques. Le terme de perturbation est constitué d'une somme de différentes contributions. L'énergie libre d'Helmholtz d'un fluide est écrite par :

$$a = a^{GP} + \underbrace{[a^{hs} + a^{chain} + a^{disp} + a^{ass} + a^{pol}]}_{a^R} \quad \text{Eq. 3-16}$$

où a est l'énergie libre d'Helmholtz adimensionnelle équivalente à $(A/Nk_B T)$. Chacun des termes de l'Eq. 3-16 représente une contribution indiquée par l'exposant : GP est la contribution du gaz parfait, hs est la contribution de segments de sphères dures, $chain$ est la formation de chaîne, $disp$ est la dispersion, ass est l'effet associatif et pol est la multipolarité (y compris les contributions dipolaire et quadrupolaire). L'ensemble des termes a^{hs} , a^{chain} , a^{disp} , a^{ass} et a^{pol} représente l'énergie libre d'Helmholtz résiduelle a^R .

Les diverses versions se différencient principalement par le choix du fluide de référence (i.e. considération des segments sphériques), la fonction de distribution radiale et les expressions explicites des termes de perturbations.

Parmi les différentes versions de SAFT, celle utilisée dans cette thèse est PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT). Elle a été originalement proposée par Gross et Sadowski³¹ en 2001. Dans les travaux précédemment effectués par Soo³³ au sein de notre équipe, PC-SAFT a été utilisé pour modéliser les diagrammes de phases de différents mélanges de composés oxygénés. Par la suite de ces travaux, PC-SAFT est appliqué pour l'étude de composés soufrés.

Une molécule est assimilée à une chaîne de segments de sphères dures par l'EdE PC-SAFT. Les diverses perturbations (i.e. interactions moléculaires) sont séparément pris en considération, comme présenté dans le paragraphe précédent. Les différents termes de

l'énergie résiduelle a^R dans l'EdE PC-SAFT (Eq. 3-6) seront présentés dans ce paragraphe. La Figure 3-9 schématise les différents termes de l'EdE PC-SAFT.

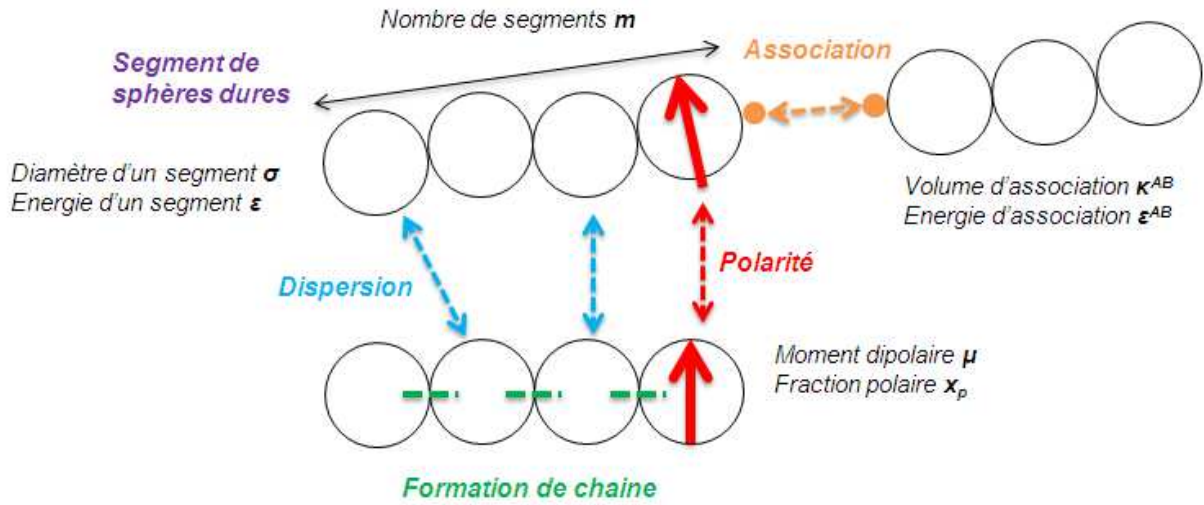


Figure 3-9. Illustration des différentes contributions de l'EdE PC-SAFT et les paramètres associés

3.3.1. Terme de sphère dure (a^{hs})

La contribution d'une sphère dure est déterminée par l'expression proposée par Carnahan et Starling³⁴ :

$$a^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad \text{Eq. 3-17}$$

Les termes ζ_n dans l'Eq. 3-17 sont définis par :

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad \text{Eq. 3-18}$$

où ρ (en $\text{\AA}^{-3}$) est la densité moléculaire, m est le nombre de segments de molécule et d (en $\text{\AA}$) est le diamètre de sphère dure dépendant de la température. Ce dernier est en fonction des deux paramètres du potentiel d'interactions : le diamètre σ (en $\text{\AA}$) et l'énergie ε (en J) de segment. L'expression de d et la forme du potentiel d'interactions seront présentées dans 3.3.4.

3.3.2. Terme de chaîne (a^{chain})

La formation des chaînes dures à partir des sphères dures est une perturbation qui doit être explicitement prise en compte. Ce terme est déduit du terme associatif (voir 3.3.3) pour

une intensité d'association infinie conduisant à la formation d'une chaîne de segments par Chapman et al.⁴⁰. L'expression du terme de chaîne est la suivante :

$$a^{chain} = - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g^{hs} \quad Eq. 3-19$$

La fonction de distribution radiale g^{hs} est la même que celle utilisée dans le terme associatif. Le nombre $(m-1)$ désigne le nombre de liaisons dans une chaîne constituée de m segments (voir la Figure 3-10). La formation de cycles est exclue.

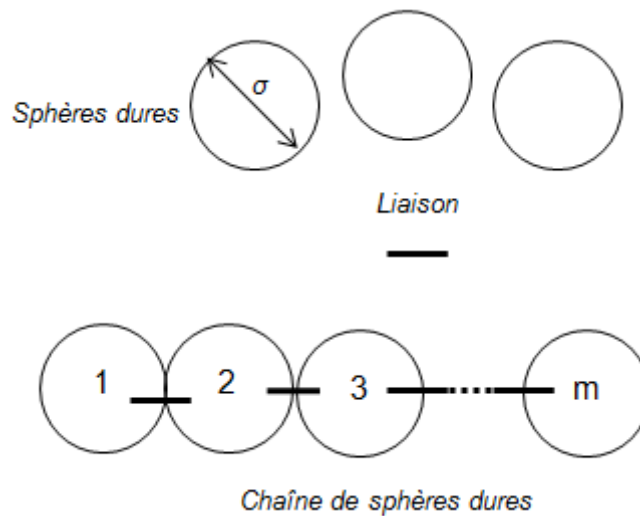


Figure 3-10. Formation d'une chaîne

3.3.3. Terme associatif (a^{ass})

L'association a lieu entre un site donneur d'électrons (un doublet libre) et un site accepteur d'électrons (souvent un atome H lié à un atome plus électronégatif). Il est supposé que les sites sont indépendants et qu'un site peut s'associer avec un seul autre site. La liaison se crée si l'orientation et la distance entre deux sites le permettent. Le potentiel à puits carré est utilisé pour décrire l'interaction entre deux sites d'association (Figure 3-11).

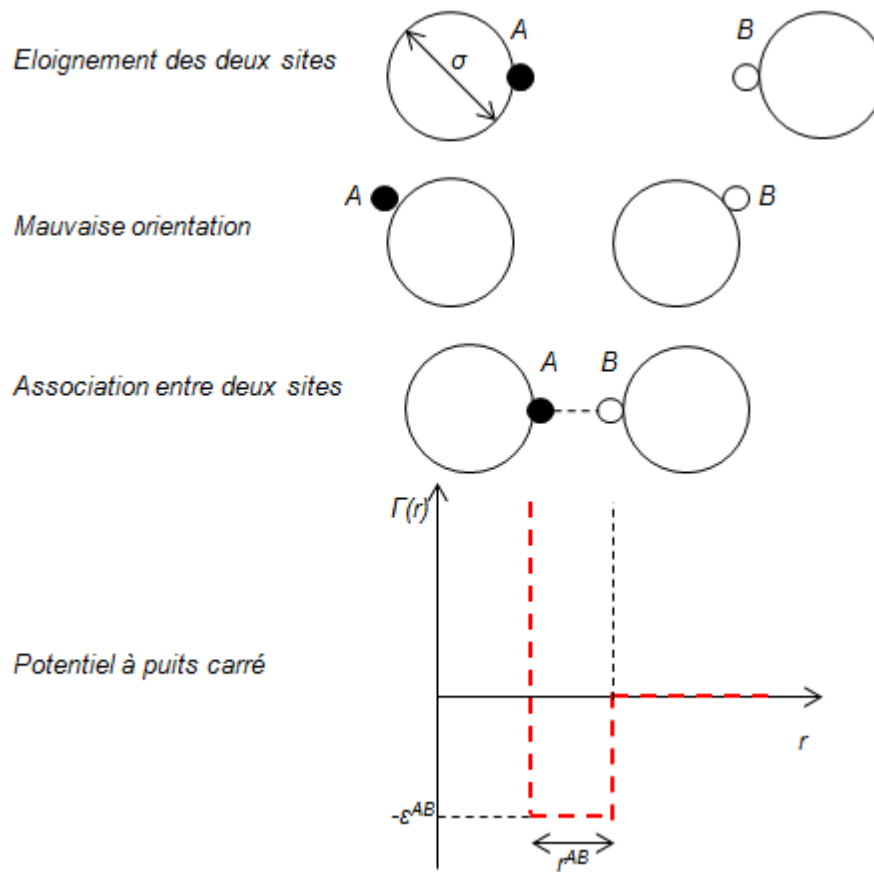


Figure 3-11. Association entre deux sphères dures ayant un site d'association (à partir de Chapman et al.²⁷)

L'expression de l'énergie libre d'Helmholtz a^{ass} pour le corps pur est obtenue à partir de la théorie de Wertheim¹⁶⁻¹⁹ du 1^{er} ordre. L'extension aux mélanges de molécules associatives a été proposée par Chapman et al.²⁶.

$$a^{ass} = \sum_i x_i \sum_A \left(\ln X_{Ai} - \frac{X_{Ai}}{2} + 0,5 \right) \quad \text{Eq. 3-20}$$

Dans l'Eq. 3-20, X_{Ai} est la fraction molaire des molécules i dont le site A n'est pas lié à un autre site, dite « fraction **non** liée ». Les fractions non liées sont exprimées par le système d'équations implicites :

$$\begin{cases} X_{Ai} = \left[1 + \sum_j x_j \sum_N \rho X_{Nj} \Delta^{AiNj} \right]^{-1} \\ X_{Bi} = \left[1 + \sum_j x_j \sum_N \rho X_{Nj} \Delta^{BiNj} \right]^{-1} \\ \vdots \\ \vdots \end{cases} \quad \text{Eq. 3-21}$$

L'Eq. 3-21 fait intervenir l'intensité d'association Δ (en Å⁻³) entre le site A du composé i et le site B du composé j :

$$\Delta^{AiBj} = g^{hs} \kappa^{AiBj} \sigma_{ij}^3 \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{Eq. 3-22}$$

La fonction de distribution radiale de sphère dure g^{hs} est prise des travaux de Mansoori et al.³⁵ et de Boublik³⁶. La même fonction est également appliquée dans le terme de chaîne a^{chain} qui sera présenté plus tard. Deux paramètres d'association interviennent explicitement dans l'Eq. 3-22 : l'énergie d'association ε^{AB} (en J) entre deux sites et la fraction de volume d'association κ^{AB} (adimensionnel). Ce dernier est lié la distance (r^{AB}) et l'orientation entre deux sites (voir la Figure 3-11). Dans le cas d'un mélange comprenant plusieurs composés associatifs, les règles de combinaison de Wolbach et Sandler³⁷ sont appliquées aux deux paramètres d'association:

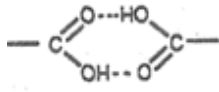
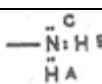
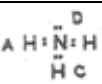
$$\varepsilon^{AiBj} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{AiBi} + \varepsilon^{AjBj}) \quad \text{Eq. 3-23}$$

$$\kappa^{AiBj} = \sqrt{\kappa^{AiBi} \kappa^{AjBj}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{0,5(\sigma_i + \sigma_j)} \right)^3 \quad \text{Eq. 3-24}$$

La règle de combinaison pour le diamètre de segment σ sera présentée dans 3.3.4.

Huang et Radosz³⁸ ont désigné les différents schémas associatifs (voir le Tableau 3-1). Ils ont résolu le système d'équations (Eq. 3-21) de manière analytique pour les corps purs. En général, la résolution numérique est indispensable lors de la présence d'association croisée. La méthode de substitution successive décrite par Michelsen³⁹ est utilisée dans ce travail. Elle consiste à recalculer toutes les fractions non liées (X_{Ai} , X_{Bi} ...) à partir des valeurs obtenues lors de l'itération précédente (Eq. 3-25).

Tableau 3-1. Types de schémas associatifs désignés par Huang et Radosz³⁸

Composé		Structure	Schéma rigoureux	Schéma utilisé
Acide			1	1
Alcool			3B	2B
Eau			4C	3B
Amine	ternaire		1	non auto-associatif
	secondaire		2B	2B
	primaire		3B	3B
Ammoniac			4B	3B

$$\begin{cases} X_{Ai}^{(n+1)} = \left[1 + \sum_j x_j \sum_N \rho X_{Nj}^{(n)} \Delta^{AiNj} \right]^{-1} \\ X_{Bi}^{(n+1)} = \left[1 + \sum_j x_j \sum_N \rho X_{Nj}^{(n)} \Delta^{BiNj} \right]^{-1} \\ \vdots \\ \vdots \end{cases} \quad \text{Eq. 3-25}$$

3.3.4. Terme dispersif (a^{disp})

Dans la première version de SAFT^{26,27}, les sphères dures sont perturbées par la dispersion avec le potentiel de Lennard-Jones⁴¹ avant de former des chaînes. Gross et Sadowski³¹ ont inversé cette considération, c.-à-d. les chaînes de sphères dures sont formées avant d'être perturbée par la dispersion. Ainsi, les interactions dispersives doivent être considérées entre segments se trouvant dans des chaînes déjà formées. Dans ce cas, la fonction de distribution radiale g^{hs} supposant des sphères dures libres ne peut plus être utilisée. Les auteurs ont introduit la fonction de distribution radiale moyenne d'un segment dans une

chaîne g^{hc} ^d proposé par Chiew⁴², au lieu de rigoureusement traiter segment par segment. Cette approche est cohérente avec les résultats de simulation moléculaire⁴³.

L'expression du terme a^{disp} est basée sur les travaux de Barker et Henderson²⁵ en faisant le développement limité d'ordre 2 :

$$a^{disp} = a_1 + a_2 \quad \text{Eq. 3-26}$$

Les termes a_1 et a_2 sont exprimés par :

$$a_1 = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \sigma^3 \underbrace{\int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc}(m, \zeta_3, \frac{x\sigma}{d}) x^2 dx}_{I_1} \quad \text{Eq. 3-27}$$

$$a_2 = -\pi\rho m k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)^{hc} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2 \sigma^3 \underbrace{\frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc}(m, \zeta_3, \frac{x\sigma}{d}) x^2 dx \right]}_{I_2} \quad \text{Eq. 3-28}$$

où σ et ε sont respectivement le diamètre et l'énergie de segment, x est la distance radiale réduite autour d'un segment ($x=r/\sigma$), et $\tilde{u}(x)$ représente le potentiel réduit ($\tilde{u}(x)=\Gamma(x)/\varepsilon$). La compressibilité isotherme dans l'Eq. 3-28 est déduite du terme de chaîne :

$$k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)^{hc} = 1 + m \frac{8\zeta_3 - 2\zeta_3^2}{(1 - \zeta_3)^4} + (1 - m) \frac{20\zeta_3 - 27\zeta_3^2 + 12\zeta_3^3 - 2\zeta_3^4}{[(1 - \zeta_3)(2 - \zeta_3)]^2} \quad \text{Eq. 3-29}$$

Les intégrales de perturbation I_1 (dans l'Eq. 3-27) et I_2 (dans l'Eq. 3-28) peuvent être analytiquement déterminées à partir de l'expression du potentiel réduit $\tilde{u}(x)$. En revanche, étant donnée la complexité de l'expression de g^{hc} , Gross et Sadowski³¹ ont simplifié I_1 et I_2 en retirant partiellement la dépendance de température dans l'expression g^{hc} . Seule la compacité ζ_3 (adimensionnel, voir l'Eq. 3-18) dépend de la température. Elle est liée au diamètre d décrit par le potentiel à puits carré modifié :

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp \left(-\frac{3\varepsilon_i}{k_B T} \right) \right] \quad \text{Eq. 3-30}$$

Ainsi, les intégrales I_1 et I_2 sont remplacées par la forme d'une sommation de puissance jusqu'à l'ordre 6 en fonction de ζ_3 et m :

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \zeta_3^i \quad \text{Eq. 3-31}$$

^d L'exposant hc est l'abréviation de « hard chain » (chaîne dure).

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \zeta_3^i \quad \text{Eq. 3-32}$$

Les expressions de $a_i(m)$ et $b_i(m)$ ont été suggérées par Liu et Hu ⁴⁴. Les coefficients « universelles » de ces expressions ont été ajustés sur des données expérimentales d'une série de n -alcane ³¹, pour une meilleure représentation du comportement des fluides réels.

L'extension du terme dispersif aux mélanges est réalisée en appliquant la règle de mélange de van der Waals ³¹. Les équations Eq. 3-27 et 3-28 deviennent:

$$a_1 = -2\pi\rho I_1 \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right) \sigma_{ij}^3 \quad \text{Eq. 3-33}$$

$$a_2 = -2\pi\rho \bar{m} k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)^{hc} I_2 \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad \text{Eq. 3-34}$$

où le nombre de segments moyen $\bar{m} = \sum_i x_i m_i$. La règle de combinaison de Lorentz-Berthelot est utilisée pour les paramètres σ et ε :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad \text{Eq. 3-35}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{Eq. 3-36}$$

où k_{ij} est le paramètre d'interaction binaire pour corriger la règle de combinaison, par conséquent mieux présenter les propriétés de mélanges. Il est ajustable sur les données de mélanges à restituer.

3.3.5. Terme multipolaire (α^{pol})

L'influence des interactions multipolaires sur l'équilibre entre phases est reconnue dans la littérature ^{23,45,46}. Avant la parution des EdEs SAFT, l'utilisation des EdEs cubiques nécessitaient des adaptations pour traiter les molécules polaires. Pour les corps purs, des fonction alpha comme la fonction alpha de Mathias et Copeman ⁴⁷ pouvait être utilisée pour mieux présenter les tensions de vapeur. Pour les mélanges, des règles de mélanges plus complexes faisant intervenir plusieurs paramètres d'interaction binaire (Twu et al. ⁴⁸, Shwartzentrubber et al. ⁴⁹, Panagiotopoulos et Reid ⁵⁰) ou des règles de mélanges combinées (Huron et Vidal ¹⁴, ses versions modifiées ^{51,52} et Wong et Sandler ¹⁵) peuvent être introduites.

Certains auteurs ⁵³⁻⁵⁵ ont proposé de considérer les composés dipolaires comme pseudo-associatifs, par conséquent d'utiliser le terme associatif. Toutefois, cette approche manque de sens physique.

L'intérêt d'explicitement prendre en considération la multipolarité dans les EdEs SAFT a été souligné par plusieurs auteurs⁵⁶⁻⁶¹. En effet, Jog et al.⁵⁷ ont indiqué que sans le terme polaire, la contribution énergétique des interactions dipolaires se retrouvait incluse dans le terme dispersif. Ceci entraîne une augmentation artificielle du paramètre énergétique de segment ε . Lors de l'étude des mélanges, cet impact peut être compensé par des valeurs élevées du paramètre k_{ij} . La capacité prédictive du modèle se trouve toutefois réduite.

Le terme multipolaire peut inclure les contributions liées aux différents types d'interactions multipolaires. L'expression de ce terme est généralement étendue à la suivante :

$$a^{pol} = a^{DD} + a^{DQ} + a^{QQ} \quad \text{Eq. 3-37}$$

Les exposants DD , DQ et QQ représentent respectivement les interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle.

Deux approches principales sont pratiquées dans les EdEs SAFT pour présenter la contribution multipolaire :

- l'approche moléculaire suppose que la « molécule chaîne » est équivalente à une molécule sphérique dont les caractéristiques multipolaires restent à l'intérieur de la sphère entière (voir le schéma droite de la Figure 3-12). Nous citons ici quelques exemples : Cotterman et al.^{41,62}, Kraska et Gubbins^{63,64} et NguyenThi et al.⁶⁵.
- l'approche par segment considère que la polarité est localisée dans certains des segments constituant la chaîne (voir le schéma gauche de la Figure 3-12). Nous citons les travaux de Jog et Chapman^{56,57}, Dias et al.⁶⁶ et Karakatsani et al.⁵⁹.

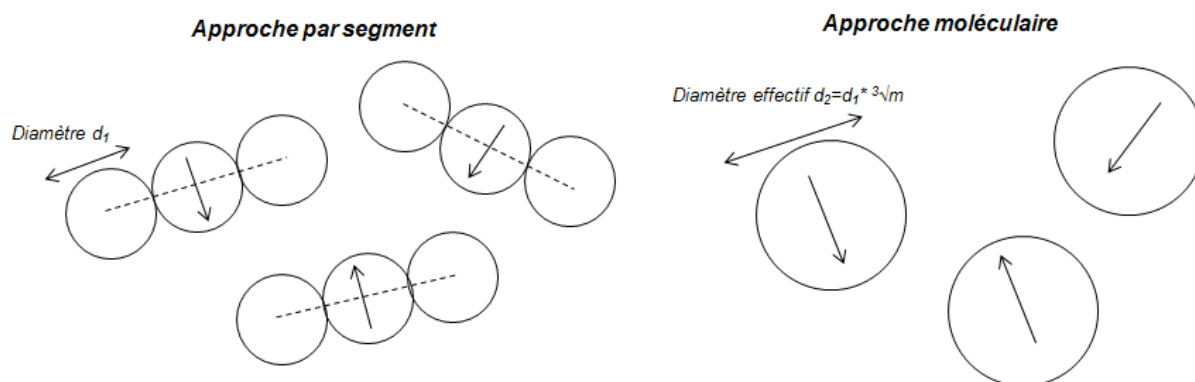


Figure 3-12. Illustration des deux approches (par segment et moléculaire) pour présenter les interactions multipolaires (à partir de Jog et al.⁵⁷)

Gross et ses collaborateurs^{60,61,67,68} ont proposé leur version de terme multipolaire en combinant ces deux approches.

Nguyen Huynh ⁶⁹ a comparé ces deux approches en traitant 3 familles de molécules (alkyle-benzènes, alkyle-esters et 1-alcools) avec 3 versions de GC-SAFT (SAFT-0, SAFT-VR et PC-SAFT). Les résultats montrent que l'approche segment est plus adaptée à ces molécules. Il est important de noter que l'approche segment fait intervenir un paramètre ajustable supplémentaire décrivant la fraction (ou le nombre) de segments polaires dans la molécule chaîne.

Dans notre étude, les mercaptans et sulfures possèdent des moments dipolaires de l'ordre de 1,6 D². Cette valeur est proche des moments dipolaires des alcools ($\approx 1,7$ D²) et sont par conséquent non négligeables. Seul le terme a^{DD} est considéré dans ce travail, car les interactions dipôle-dipôle sont plus considérables par rapport aux autres types. En référence à l'étude déjà effectuée par Soo ³³ au sein de notre équipe, le terme dipolaire proposé par Jog et Chapman ^{56,57} sera utilisé.

L'approche de Jog et Chapman ^{56,57} considère que les molécules chaînes polaires consistent en des segments polaires et apolaires. Chaque segment polaire possède un moment dipolaire à l'intérieur de la sphère. La direction du moment dipolaire est perpendiculaire à la ligne reliant les centres des deux segments adjacents (voir la Figure 3-12).

L'expression du terme a^{DD} est mise sous la forme d'un approximant de Padé ⁷⁰ limité à l'ordre 3 :

$$a^{DD} = \frac{a_2}{1 - a_3/a_2} \quad \text{Eq. 3-38}$$

$$a_2 = -\frac{2\pi}{9} \frac{\rho}{(k_B T)^2} \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j x_{pi} x_{pj} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{d_{ij}^3} I_{2,ij}^{DD} \quad \text{Eq. 3-39}$$

$$a_3 = -\frac{5\pi^2}{162} \frac{\rho^2}{(k_B T)^3} \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k m_i m_j m_k x_{pi} x_{pj} x_{pk} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2 \mu_k^2}{d_{ij} d_{ik} d_{jk}} I_{3,ijk}^{DD} \quad \text{Eq. 3-40}$$

où μ (en D) est le moment dipolaire de la molécule considérée et x_p (adimensionnel) est la fraction de segments polaires de la molécule. Les intégrales de perturbation I_2^{DD} et I_3^{DD} sont déterminées par l'approximation de Rushbrooke ⁷¹.

Deux paramètres supplémentaires sont sollicités dans les équations Eq.3-39 et 3-40 : μ et x_p . En générale, le moment dipolaire expérimental est directement utilisé sans ajustement, tandis que le paramètre x_p est ajustable ^{58,72,73}. Pour une molécule disposant d'un seul site dipolaire, la fraction de segments polaires x_p est idéalement égale à $1/m$, car le moment

dipolaire est supposé présent dans **un** segment entier. Cependant, x_p devient ajustable dans la pratique. En effet, l'approche de SAFT (assimilation d'une molécule à une chaîne constituée des sphères tangentiellement liées) est une simplification par rapport à la réalité⁵⁷. Sauer et Chapman⁵⁸ ont constaté que le produit $x_p m$ était constant pour les cétones ($x_p m = 0,5$). Ce produit désigne le nombre de segments polaires dans la chaîne. Partant de cette hypothèse, plusieurs auteurs⁷²⁻⁷⁴ ont proposé d'attribuer une seule valeur ajustable de $x_p m$ à chaque série homogène de composés chimiques. La même hypothèse est adoptée dans notre étude. La discussion sur l'ajustement de $x_p m$ pour les composés soufrés sera apportée dans le paragraphe 4.2.1.

Pour conclure le paragraphe 3.3, tous les paramètres ajustables dans l'EdE PC-SAFT sont listés dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2. Liste des paramètres ajustables de PC-SAFT

Paramètres de base	nombre de segments : m [-] diamètre de segment : σ [Å] énergie de segment : ε [J] (ou sous la forme ε/k_B [K])
Paramètres d'association	énergie d'association : ε^{AB} [J] (ou sous la forme ε^{AB}/k_B [K]) fraction de volume d'association : κ^{AB} [-]
Paramètre de polarité	nombre des segments polaires : $x_p m$ [-]

3.4. Contribution de groupes

Comme présenté dans le Chapitre 1, le principe de contribution de groupes consiste à découper une molécule en différents groupes prédéfinis et à déduire les paramètres de la molécule à partir de ceux des groupes constituant la molécule. Son couplage à des modèles thermodynamiques permet de prédire des propriétés thermodynamiques.

Plusieurs Méthodes de Contribution de Groupes (MCG) ont été proposées aux EdEs SAFT dans la littérature. Elles peuvent être divisées en deux classes, selon l'approche choisie. L'approche par « segment homogène » assimile une molécule à une chaîne formée de segments identiques, comme le supposent plusieurs versions de SAFT^{26,27,29,31}. Toutefois, une nouvelle approche (dite « segment hétérogène ») admet la présence de segments différents dans une molécule chaîne.

Nous présenterons brièvement les principales MCGs développées pour les EdEs SAFT, y compris celle choisie dans ce travail.

3.4.1. Les MCGs basées sur l'approche par segment homogène

- MCG de Vijande et al.⁷⁵

Vijande et al.⁷⁵ ont développé une MCG en considérant l'approche par segment homogène couplée avec l'EdE PC-SAFT pour les hydrofluoroéthers et *n*-alcane. Ils supposent que les paramètres m , $m\sigma^3$ (lié au volume total de la molécule) et $m\varepsilon$ (la somme des énergies de segments) dépendent linéairement de la masse molaire des molécules pour une série homogène de corps purs. Partant de cette hypothèse, les 3 paramètres m , $m\sigma^3$ et $m\varepsilon$ (tous désignés par π) de la molécule sont calculés par la relation suivante :

$$\pi_{molécule} = \sum_i N_i \pi_i \quad \text{Eq. 3-41}$$

où N_i est le nombre du groupe i (ex. CH₃).

Un terme supplémentaire a été ensuite introduit dans l'Eq. 3-41 par Vijande et al.⁷⁶ :

$$\pi_{molécule} = \sum_i N_i \pi_i + \sum_i \sum_j \mu_{\pi,i-j} S_{i-j} \quad \text{Eq. 3-42}$$

Le paramètre π_i devient le paramètre de référence du groupe de type i . Le paramètre $\mu_{\pi,i-j}$ représente la perturbation apportée au paramètre π du groupe de type i par le groupe de type j . Ce paramètre est symétrique ($\mu_{\pi,i-j} = \mu_{\pi,j-i}$), sauf dans le cas de μ_{π,CH_3-CH_2} et μ_{π,CH_2-CH_3} . Il peut être non nul entre deux groupes de même type. Le paramètre S_{i-j} est déterminé à partir des

positions relatives entre tous les groupes de type i et tous les groupes de type j présents dans la molécule :

$$S_{i-j} = \sum_k \sum_l \frac{1}{p_{i,k-j,l}} \quad \text{Eq. 3-43}$$

où $p_{i,k-j,l}$ est la position relative entre le $k^{\text{ième}}$ groupe de type i et le $l^{\text{ième}}$ groupe de type j . Le terme supplémentaire dans l'Eq. 3-42 permet de prendre en considération le positionnement des groupes constituants et les interactions entre les groupes, ainsi de distinguer les isomères.

Nous prenons un n -alcane comme exemple. Vijande et al.⁷⁶ ont considéré un groupe CH_3 lié à une chaîne infinie de groupes CH_2 comme l'état de référence du groupe CH_3 . Quant au groupe CH_2 , l'état de référence est un groupe CH_2 lié à deux chaînes infinies de groupes CH_2 . Si l'on compare le groupe CH_3 dans un n -alcane à son état de référence, un groupe CH_3 dans un n -alcane n'est pas perturbé par les groupes CH_2 ($\mu_{\pi,\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 0$). En revanche, il est perturbé par l'autre groupe CH_3 situé au bout de la chaîne ($\mu_{\pi,\text{CH}_3-\text{CH}_3} \neq 0$). De même, un groupe CH_2 dans un n -alcane n'est perturbé que par les deux groupes CH_3 ($\mu_{\pi,\text{CH}_2-\text{CH}_2} = 0$ et $\mu_{\pi,\text{CH}_2-\text{CH}_3} \neq 0$). Le paramètre π d'un n -alcane (constitué de deux groupes CH_3 et N_{CH_2} groupes CH_2) est ainsi calculé par :

$$\pi_{n\text{-alcane}} = 2\pi_{\text{CH}_3} + N_{\text{CH}_2}\pi_{\text{CH}_2} + \mu_{\pi,\text{CH}_3-\text{CH}_3}S_{\text{CH}_3-\text{CH}_3} + \mu_{\pi,\text{CH}_2-\text{CH}_3}S_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} \quad \text{Eq. 3-44}$$

La position relative entre les deux groupes CH_3 est égale à $N_{\text{CH}_2}+1$. Le paramètre $S_{\text{CH}_3-\text{CH}_3}$ est calculé par :

$$S_{\text{CH}_3-\text{CH}_3} = \frac{2}{N_{\text{CH}_2} + 1} \quad \text{Eq. 3-45}$$

Un groupe CH_2 situé à la position p relative à un des deux groupes CH_3 se trouve aussi à la position $N_{\text{CH}_2}+1-p$ par rapport à l'autre groupe CH_3 . Le paramètre $S_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ est donc calculé par :

$$S_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = \sum_{p=1}^{N_{\text{CH}_2}} \frac{1}{p} + \sum_{p=1}^{N_{\text{CH}_2}} \frac{1}{N_{\text{CH}_2} + 1 - p} = 2 \sum_{p=1}^{N_{\text{CH}_2}} \frac{1}{p} \quad \text{Eq. 3-46}$$

Pour les autres familles (les alcanes ramifiés, les éthers et les esters), la méthodologie de traitement est similaire. Il s'agit de choisir les états de référence pour les nouveaux groupes et d'identifier les perturbations $\mu_{\pi,i-j}$ présentes.

Vijande et al.⁷⁶ a utilisé cette MCG pour étudier des molécules non auto-associatives (les alcanes ramifiés, les éthers et les esters). Les auteurs ont ensuite étendue l'application aux molécules auto-associatives (les alcools primaires et les amines primaires)⁷⁷. En ce qui concerne les groupes associatifs (OH et NH₂), un seul jeu de paramètres d'association (ε^{AB} et κ^{AB}) de référence a été attribué à chaque groupe associatif. Les perturbations en provenance des groupes non associatifs (CH₂ et CH₃) ont aussi été prises en considération de la même manière que l'Eq. 3-42. C'est-à-dire le paramètre π dans l'Eq. 3-42 désigne aussi les paramètres ε^{AB} et κ^{AB} . Toutefois, l'application de cette MCG est jusqu'à présent limitée à l'étude de corps purs⁷⁵⁻⁷⁷.

- MCG de Tihic et al.⁷⁸

Tihic et al.⁷⁸ ont appliqué la MCG de Constantinou et Gani⁷⁹ avec et la version simplifiée de l'EdE PC-SAFT⁸⁰ (nommé sPC-SAFT). La MCG ne s'applique qu'aux 3 paramètres de base (m , σ et ε). Les groupes sont divisés en deux classes. La première classe comprend des groupes relativement simples (ex. CH₃, CH et CH=CH). Elle permet d'estimer les paramètres par une addition des contributions des groupes d'ordre 1 (G1) sans prendre en considération les effets de proximité entre groupes et les différences entre isomères. La seconde classe a pour objectif de raffiner la représentation de la structure moléculaire. Les groupes d'ordre 2 (G2) sont en général des regroupements de plusieurs groupes d'ordre 1 voisins (ex. CH=CH-CH=CH, CH(CH₃)-CH(CH₃) et >CH-CHO). Les fortes interactions dues à la proximité des groupes ne permettent pas de traitements séparés. Ainsi, les groupes d'ordre 2 ont souvent des structures plus complexes. L'expression générale est la suivante :

$$\pi_{molécule} = \sum_i (N_i \pi_i)_{G1} + \sum_j (N_j \pi_j)_{G2} \quad Eq. 3-47$$

où π désigne les 3 paramètres m , $m\sigma^3$ et $m\varepsilon$ et N_i est le nombre du groupe i .

Les paramètres de groupes ont été déterminés à partir de ceux de composés représentatifs (monomères). A titre d'exemple, les paramètres des groupes CH₃ et CH₂ sont déterminés à partir de ceux des n -alcanes. Cependant, les travaux se sont principalement focalisés sur les polymères^{78,81,82}. Quant aux composés soufrés, les sulfures, les 1-mercaptans et les mélanges 1-mercaptan + hydrocarbure ont été traités. La comparaison avec notre EdE GC-PC-SAFT sera présentée dans le Chapitre 4.

- MCG de Peters et al.⁸³

Peters et al.⁸³ ont développé une MCG dédiée spécifiquement aux polymères. Elle a été couplée avec l'EdE PC-SAFT. Le nombre de segments m d'une molécule (polymère) est simplement la somme des contributions de tous les groupes constitutants, tandis que la règle de combinaison de Lorentz-Berthelot est appliquée pour déterminer les paramètres σ et ε :

$$m_{\text{molécule}} = \sum_i N_i m_i \quad \text{Eq. 3-48}$$

$$\sigma_{\text{molécule}} = \frac{\sum_i N_i \sigma_i}{\sum_i N_i} \quad \text{Eq. 3-49}$$

$$\varepsilon_{\text{molécule}} = \frac{(\sum_i N_i) \sqrt{\left(\prod_i \varepsilon_i^{N_i} \right)}}{\sum_i N_i} \quad \text{Eq. 3-50}$$

Peters et al.⁸³ ont appliqué une méthodologie différente de celle de Tihic et al.⁷⁸. Les paramètres de groupes ont été déduits à partir de ceux des polymères. A titre d'exemple, les paramètres des groupes CH₃ et CH₂ ont été ajustés sur les polyoléfines, au lieu des n -alcane. Les solvants (monomères, ex. n -butane, propylène) ont été traités comme des molécules entières, lors de leur présence dans des mélanges.

Une MCG a été ensuite proposée pour le paramètre d'interaction k_{ij} entre un polymère i et un solvant j ⁸⁴. Les paramètres de corps purs des solvants sont pris de la littérature, au lieu d'être calculés par la MCG. L'expression est aussi basée sur la règle de combinaison de Lorentz-Berthelot :

$$(1 - k_{ij}) = \frac{(\sum_p N_{p,i} * \sum_s N_{s,j})}{\sqrt{\prod_p \prod_s (1 - k_{p-s})^{N_{p,i} * N_{s,j}}}} \quad \text{Eq. 3-51}$$

où k_{p-s} est le paramètre d'interaction binaire entre le groupe p du polymère i et le groupe s du solvant j . Les k_{p-s} ont été ajustés sur les k_{ij} déjà obtenus.

Noter que Peters et al.⁸³ ont appliqué l'approche par segment hétérogène proposée par Gross et al.⁸⁵ pour étudier les copolymères.

- MCG de Tamouza et al.⁸⁶

La méthode de Tamouza et al.⁸⁶ a été premièrement couplée avec les EdEs SAFT-0 et SAFT-VR pour étudier des familles d'hydrocarbures^{86,87}. Le couplage avec l'EdE PC-SAFT a aussi été effectué⁸⁸. Le terme multipolaire de Gubbins et Twu^{89,90} (approche moléculaire, voir 3.3.5) a été introduit dans ces 3 versions de SAFT pour étudier les esters (Nguyen Thi et

al.⁶⁵) et les aromatiques (Nguyen Huynh et al.⁹¹). Toutefois, Nguyen Huynh et al.⁷⁴ ont ensuite modifié ce terme multipolaire en appliquant l'approche par segment (voir le paragraphe 3.3.5). A la suite de la modification sur le terme multipolaire, plusieurs familles de composés oxygénés^{74,92,93} et azotés^{94,95} ont été étudiées à l'aide de la MCG de Tamouza et al.⁸⁶. Plus de détails seront présentés plus tard dans le paragraphe 3.6.

Selon la MCG de Tamouza et al.⁸⁶, le nombre de segments d'une molécule est calculé par une simple addition des contributions de tous les groupes constitutants. Les expressions pour calculer σ et ε sont inspirées de la règle de combinaison de Lorentz-Berthelot.

$$m_{\text{molécule}} = \sum_i N_i m_i \quad \text{Eq. 3-52}$$

$$\sigma_{\text{molécule}} = \frac{\sum_i N_i \sigma_i}{\sum_i N_i} \quad \text{Eq. 3-53}$$

$$\varepsilon_{\text{molécule}} = \frac{(\sum_i N_i)}{\sqrt{\left(\prod_i \varepsilon_i^{N_i}\right)}} \quad \text{Eq. 3-54}$$

où N_i est le nombre du groupe i .

La MCG ne s'applique qu'aux 3 paramètres de base m , σ et ε . Les paramètres d'association et de polarité sont spécifiques à certains groupes associatifs et/ou polaires.

Il est clair que les expressions de Tamouza et al.⁸⁶ en 2004 et celles de Peters et al.⁸³ en 2012 sont identiques. Cependant, elles se différencient par leurs « champs d'application » : la MCG de Peters et al.⁸³ a été développée pour les polymères et les paramètres de groupes ont été ajustés sur les paramètres des polymères.

Nous prenons le *n*-butane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) comme exemple du calcul de paramètres. La molécule du *n*-butane consiste en 2 groupes CH_3 et 2 groupe CH_2 . Ces 2 types de groupes ont été paramétrés par Tamouza⁸⁸. Le jeu de paramètres $\{m, \sigma, \varepsilon/k_B\}$ est ainsi calculé :

$$m_{n\text{-butane}} = 2m_{\text{CH}_3} + 2m_{\text{CH}_2} = 2 * 0,7866 + 2 * 0,3821 = 2,3374 \quad \text{Eq. 3-55}$$

$$\sigma_{n\text{-butane}} = \frac{2\sigma_{\text{CH}_3} + 2\sigma_{\text{CH}_2}}{2 + 2} = \frac{2 * 3,4873 + 2 * 3,9308}{2 + 2} = 3,7091 \quad \text{Eq. 3-56}$$

$$\frac{\varepsilon_{n\text{-butane}}}{k_B} = \frac{2+2}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\text{CH}_3}}{k_B}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_{\text{CH}_2}}{k_B}\right)^2}} = \sqrt[4]{(189,96)^2 * (261,09)^2} = 222,70 \quad \text{Eq. 3-57}$$

Ce jeu de paramètres est comparable avec celui obtenu par Gross et Sadowski³¹ $\{m=2,3316, \sigma=3,7086, \varepsilon/k_B=222,88\}$.

La structure des molécules réelles est probablement plus proche de celle des chaînes de sphères molles et fusionnées que celle des sphères dures comme l'EdE PC-SAFT le suppose. En effet, avec l'EdE PC-SAFT, nous sommes amenés à considérer un nombre total de segments qui n'est pas un nombre entier (sauf celui du méthane est égal à 1³¹). De plus, ce nombre est inférieur au nombre de groupes constituant la molécule.

Afin d'améliorer la capacité prédictive du modèle pour les mélanges comprenant de **petites** molécules (ex. CO₂, N₂, H₂S, CH₄, C₂H₆ etc.), Nguyen Huynh et al.⁹⁶ ont proposé une MCG permettant de prédire le paramètre d'interaction binaire k_{ij} dans le terme dispersif (voir l'Eq. 3-36). Cette méthode s'appuie sur une expression simplifiée du potentiel d'interaction dispersive donnée par Hudson et McCoubrey⁹⁷ (voir l'Eq. 3-5 pour l'expression explicite).

$$(1 - k_{ij}) = \frac{2\sqrt{J_i J_j}}{J_i + J_j} \quad \text{Eq. 3-58}$$

où J_i et J_j sont les pseudo-énergies d'ionisation des molécules i et j . L'énergie d'ionisation moléculaire est l'énergie requise pour arracher un électron de la molécule. Toutefois, la pseudo-énergie d'ionisation est calculée par une méthode de contribution de groupes à partir des pseudo-énergies d'ionisation des groupes constitutants :

$$J_{\text{molécule}} = \sqrt{(\sum_i N_i) \left(\prod_i J_i^{N_i} \right)} \quad \text{Eq. 3-59}$$

où J_i est la pseudo-énergie d'ionisation du groupe i . La détermination des pseudo-énergies d'ionisation de groupes commence par ajuster les pseudo-énergies d'ionisation de molécules sur des k_{ij} déjà obtenus à partir des données d'ELV de mélanges binaires. Un deuxième ajustement est ensuite lancé pour obtenir les pseudo-énergies d'ionisation de groupes. Plus de détails sont donnés dans les travaux de Nguyen Huynh et al.^{96,98}.

Nous rappelons que la MCG pour le paramètre k_{ij} a pour objectif de traiter les mélanges de type petite molécule (qui est traitée comme un groupe entier) + « molécule chaîne » (qui peut être découpée en plusieurs groupes). La dissymétrie est plus considérable dans ce type de mélanges, en raison de la différence de taille entre les molécules. Cependant, le développement de cette MCG requiert de nombreuses données de mélanges binaires.

3.4.2. Les MCGs basées sur l'approche par segment hétérogène

Lymperiadis et al.⁹⁹ ont développé une EdE avec la MCG par l'extension de SAFT-VR (nommé SAFT- γ). Une molécule est décrite par une chaîne formée des segments hétérogènes. Plus de paramètres de groupes ont été fournis par Lymperiadis et al.¹⁰⁰. Les ELV et ELL des mélanges aqueux ont été aussi étudiés par Papaioannou et al.¹⁰¹. Papaioannou et al.¹⁰² a ensuite incorporé le potentiel de Mie²¹ à l'EdE SAFT- γ pour étudier les alcanes et les esters.

Peng et al.¹⁰³ ont proposé une MCG où la molécule est décrite par l'approche par segment hétérogène. Ils l'ont combinée avec une version modifiée de SAFT-VR^{104,105}. Plusieurs familles de molécules hydrocarbonées, oxygénées et azotées ont été étudiées par Ramos et al.¹⁰⁶ et Das et al.¹⁰⁷. L'extension à l'étude de polymères a été également effectuée par Peng et al.¹⁰⁸.

Sauer et al.¹⁰⁹ ont proposé une MCG basée sur l'approche par segment hétérogène de Gross et al.⁸⁵. Ils ont utilisé l'EdE PC-SAFT avec le terme dipolaire de Gross et Vrabec⁶¹. Sauer et al.¹⁰⁹ ont paramétré 22 groupes chimiques et comparé leur MCG avec celle de Vijande et al.⁷⁵ (Eq. 3-41, sans le terme correctif dans l'Eq. 3-42). Les auteurs ont constaté que leur approche par segment hétérogène montrait une meilleure performance pour représenter les données de tension de vapeur. Sur la totalité des données de tension de vapeur considérées, l'approche par segment hétérogène a donné une Déviation Absolue Moyenne (DAM, Eq. 3-60) égale 6,5%, contre 9,2% obtenue par l'approche par segment homogène. Néanmoins, les deux approches ont restitué de manière équivalente les masses volumiques liquides.

$$DAM (\%) = \frac{1}{N_{\theta}} \sum \left| \frac{\theta^{cal} - \theta^{exp}}{\theta^{exp}} \right| \times 100 \quad Eq. 3-60$$

D'un point de vue théorique, l'approche par segment hétérogène représente mieux les molécules réelles que l'approche par segment homogène. En revanche, la prise en considération de différents segments dans une molécule chaîne requiert plus de paramètres. Par exemple, le paramètre S_i (dit « facteur de forme ») introduit par Lymperiadis et al.⁹⁹ correspond à la fraction du groupe i qui contribue aux propriétés de la molécule. Les auteurs ont aussi proposé d'ajuster le paramètre ε_{ij} (l'énergie croisée entre les groupes i et j).

Nous faisons une simple comparaison sur la restitution de la tension de vapeur et la masse volumique liquide à saturation pour les n -alcane. Cette famille ni associative, ni polaire a été traitée par toutes les MCGs citées précédemment, sauf la MCG de Peters et al.⁸³ (dédiée aux polymères). Pour chaque MCG, nous avons recensé les DAMs obtenues sur 8 n -alcane (du nC3 au nC10), et calculé la moyenne des DAMs respectivement pour la tension de vapeur et la masse volumique liquide à saturation. Les résultats sont présentés dans la Figure 3-13, excepté ceux obtenus par la MCG de Tihic et al.⁷⁸ (approche par segment homogène, avec l'EdE sPC-SAFT). En effet, cette méthode donne des déviations considérablement plus élevées sur les tensions de vapeur (en moyenne 46% pour les 6 n -alcane du nC5 au nC10^{82,110}).

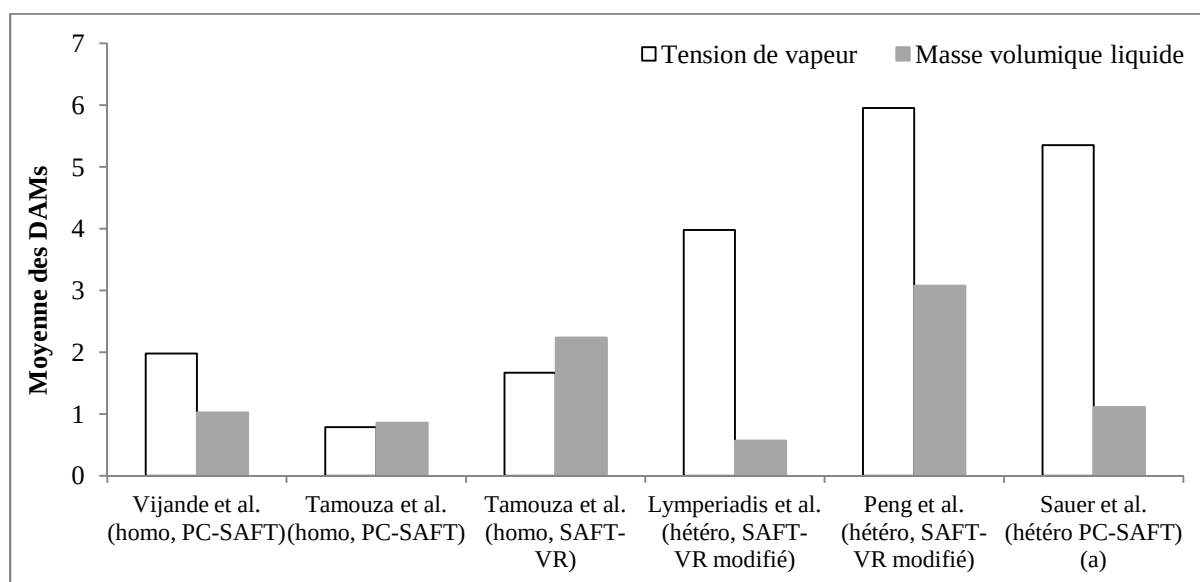


Figure 3-13. Les moyennes des DAMs obtenues sur 8 n -alcane (du nC3 au nC10) par différentes MCGs. (a) 7 n -alcane (du nC4 au nC10) sont concernés car Sauer et al.¹⁰⁹ n'ont pas inclus nC3.

Nous constatons que, pour restituer les propriétés de corps purs des n -alcane, les MCGs basées sur l'approche par segment homogène ne sont pas forcément moins performantes que les MCGs basées sur l'approche par segment hétérogène. Etant données les différences aux niveaux de la version de SAFT et de la base de régression (les n -alcane inclus, la source de données, la plage de température etc.), la comparaison reste qualitative. Suite à ce constat, nous avons retenu l'approche par segment homogène plutôt que l'approche par segment hétérogène car elle permet l'utilisation plus simple (moins de paramètres) sans perdre la précision. De plus, de nombreuses familles de composés chimiques et leurs

mélanges ont été étudiés par l'approche par segment homogène, notamment par la MCG de Tamouza et al.⁸⁶.

Dans ce travail, la MCG de Tamouza et al.⁸⁶ est couplée avec l'EdE PC-SAFT pour étudier les 4 familles de composés d'intérêt dans cette thèse (les 1-mercaptans, les sulfures, les *n*-alcanes et les alcools). Ce modèle prédictif est appelé « **GC-PC-SAFT** » par la suite.

3.5. Philosophie d'ajustement

Le nombre de paramètres à déterminer varie, selon la nature des groupes considérés (associatifs et/ou polaires). La stratégie généralement appliquée est d'ajuster les paramètres de groupes (de corps purs) sur la famille de composés purs définissant le groupe en question. Par exemple, les groupes CH₃ et CH₂ sont définis en considérant la famille des alcanes linéaires. Leurs paramètres sont ensuite repris pour ajuster ceux du groupe OH sur les 1-alcools. Cependant, il a été observé que les premiers représentants des familles devaient être traités comme des groupes à part entière^{69,88}. Ces comportements sont liés à leurs courtes chaînes, et par conséquent aux plus fortes interactions entre chaque groupe. A titre d'exemple, Kraska et Gubbins⁶³ ont constaté que l'effet de dipôle induit était plus prononcé dans la phase liquide du méthanol et de l'éthanol, et que son influence devenait négligeable pour le 1-propanol et les autres alcools. Les propriétés thermodynamiques de corps purs utilisées sont la tension de vapeur (P_{sat}) et la masse volumique liquide à saturation ($\rho_{liq.sat}$). La recherche des données expérimentales a été présentée dans le paragraphe 1.4.

3.5.1. Fonction « objectif »

Les paramètres du modèle sont obtenus en minimisant la fonction « objectif » (Eq. 3-61). La minimisation est réalisée au moyen d'une méthode numérique (Simplex¹¹¹ dans ce travail) qui fait varier les paramètres du modèle.

$$F_{obj} = \frac{1}{N_{P_{sat}}} \sum_i \left(\frac{P_{sat,i}^{exp} - P_{sat,i}^{cal}}{P_{sat,i}^{exp} + 1000} \right)^2 + \frac{1}{N_{\rho_{liq.sat}}} \sum_i \left(\frac{\rho_{liq.sat,i}^{exp} - \rho_{liq.sat,i}^{cal}}{\rho_{liq.sat,i}^{exp}} \right)^2 \quad Eq. 3-61$$

où $N_{P_{sat}}$ et $N_{\rho_{liq.sat}}$ sont respectivement les nombres de données de P_{sat} (en Pa) et $\rho_{liq.sat}$.

Etant donné le large éventail de valeurs de P_{sat} (de l'ordre de 10² à l'ordre de 10⁶ Pa), l'ajout d'une constante « 1000 » au dénominateur permet d'attribuer moins de poids aux faibles pressions dans la fonction « objectif » qui s'exprime en écart relatif. Les poids des deux termes dans la fonction « objectif » sont équivalents.

3.5.2. Evaluation des paramètres

D'un point de vue mathématique, la Déviation Absolue Moyenne (DAM, Eq. 3-60) et le biais sont des indicateurs usuels pour évaluer un jeu de paramètres, ainsi que la performance des modèles :

$$\text{Biais (\%)} = \frac{1}{N_\theta} \sum \frac{\theta^{cal} - \theta^{exp}}{\theta^{exp}} \times 100 \quad \text{Eq. 3-62}$$

où θ désigne la propriété thermodynamique concernée.

Cependant, il ne faut pas uniquement se fier aux indicateurs mathématiques (DAM et biais), lors de l'ajustement des paramètres, mais également considérer le sens physique de ces mêmes paramètres. Par exemple, il faudra bien veiller à ne prendre en compte que le jeu de paramètres positifs. Les deux règles suivantes sont appliquées pour guider notre choix :

- Le nombre de segments m doit correspondre à la taille du groupe en question. Une petite valeur de m correspond à un petit groupe, et vice versa.
- L'énergie d'association ε^{AB} doit être du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison donnée par la littérature.

Le jeu de paramètres choisi pour le groupe en question est ensuite appliqué pour prédire les différentes propriétés thermodynamiques de corps purs et mélanges (sans paramètres d'interaction binaires k_{ij}).

3.6. Paramètres de groupes existants

Les jeux de paramètres ajustés par Tamouza et al.^{86,88} ont été repris dans plusieurs études^{65,74,91-94}. Ils ont permis d'obtenir de bons résultats pour plusieurs familles monofonctionnelles (en général DAM < 5%) et leurs mélanges (sans k_{ij} , en général DAM < 10%). Le Tableau 3-3 présente une liste non exhaustive des groupes (et les familles monofonctionnelles correspondantes) qui ont été étudiés par la MCG de Tamouza et al.⁸⁶.

Tableau 3-3. Les groupes étudiés et les familles monofonctionnelles correspondantes

Groupes	Familles correspondantes	Réf.	Versions de l'EdE SAFT
CH ₃ , CH ₂ , CH	Alcane	Tamouza et al. ^{86,88}	SAFT-0 SAFT-VR PC-SAFT
C=C	Alcène	Tamouza et al. ^{86,88}	SAFT-0 SAFT-VR PC-SAFT
C ₆ H ₁₁	Alkyl-cyclohexane	Tamouza et al. ^{86,88}	SAFT-0 SAFT-VR

			PC-SAFT
C ₆ H ₅	Alkyl-benzène	Tamouza et al. ^{86,88} Nguyen Huynh et al. ⁷⁴ Auger ¹¹²	SAFT-0 SAFT-VR PC-SAFT avec terme multipolaire
C ₆ H ₄	Xylène	Nguyen Huynh et al. ⁷⁴	SAFT-0 SAFT-VR PC-SAFT avec terme multipolaire
OH	Alcool	Tamouza ^{86,88} Nguyen Huynh et al. ⁷⁴ Auger ¹¹²	SAFT-0 SAFT-VR PC-SAFT avec terme multipolaire
COO, HCOO	Ester	Nguyen Thi et al. ⁶⁵ Nguyen Huynh et al. ⁹²	SAFT-0 SAFT-VR PC-SAFT avec terme multipolaire
O	Ether	Nguyen Huynh et al. ⁹³ Auger ¹¹²	SAFT-0 SAFT-VR PC-SAFT avec terme multipolaire
CO	Cétone	Nguyen Huynh et al. ⁹³ Auger ¹¹²	SAFT-0 SAFT-VR PC-SAFT avec terme multipolaire
CHO	Aldéhyde	Nguyen Huynh et al. ⁹³	SAFT-0 SAFT-VR PC-SAFT avec terme multipolaire
NH ₂ , NH, NCH ₃ , N(CH ₃) ₂	Amine	Rozmus et al. ⁹⁴	PC-SAFT avec terme multipolaire

En plus de la liste ci-dessus, des familles de molécules ayant des structures complexes ont été traitées : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Nguyen Huynh et al. ⁹¹), les dérivés furaniques, les dérivés benzéniques oxygénés et les polyols (Auger ¹¹²). Rozmus et al. ⁹⁵ ont étudié des molécules multifonctionnelles : les diols et les aminoalcools. L'étude de ces molécules plus complexes nécessite soit d'ajuster de nouveaux jeux de paramètres de groupes (si les groupes ne sont pas inclus dans le Tableau 3-3), soit de faire des adaptations spécifiques. Par exemple, pour le groupe OH dans les diols, Rozmus et al. ⁹⁵ ont repris les 3 paramètres σ , ε et ε^{AB} du groupe OH issus des 1-alcools et réajusté les paramètres m et κ^{AB} .

De petites molécules (y compris les premiers représentants de certaines familles) ont été considérées comme groupes entiers : H₂ (Thi et al. ¹¹³), CO₂, méthane, éthane (Nguyen Huynh et al. ⁹⁶), N₂, H₂S (Nguyen Huynh et al. ⁹⁸), méthanol (Mourah et al. ¹¹⁴), H₂O (Nguyen Huynh

et al. ¹¹⁵) et NH₃ (Grandjean et al. ¹¹⁶). Toutefois, une MCG dédiée au paramètre k_{ij} dans le terme dispersif a été proposée pour mieux représenter les systèmes contenant ces petites molécules. L'extension aux études d'ELL et ELLV (Mourah et al. ¹¹⁴, Nguyen Huynh et al. ^{115,117} et Nguyen et al. ^{118,119}) et des électrolytes (Rozmus et al. ¹²⁰) a aussi été effectuée.

Malgré le large éventail de composés étudiés, aucune famille de composés soufrés organiques n'a été traitée par la MCG de Tamouza et al. ⁸⁶. Partant des paramètres existants et les méthodologies de traitement correspondantes et de nos études sur les sulfures (R-S-R') et 1-mercaptans permet (R-SH), nous avons introduit deux nouveaux groupes (S et SH). Dans le cadre de cette thèse, les sulfures et les 1-mercaptans ayant des chaînes de carbones **linéaires** sont ciblés, car ils définissent respectivement les groupes S et SH. Les solvants considérés, les *n*-alcane et les 1-alcools, ont été traités auparavant (voir le Tableau 3-3). Cependant, il nous semble plus judicieux de retraiter les 1-alcools, en raison de la différence entre les versions de terme multipolaire utilisées (Gubbins et Twu ^{89,90} par Nguyen Huynh et al. ⁷⁴ et Jog et Chapman ^{56,57} dans ce travail). Toutefois, des résultats similaires sont attendus, car ces deux versions sont basées sur la même approche : approche par segment (voir le paragraphe 3.3.5). Les comparaisons sur les 1-alcools purs et leurs mélanges seront présentées dans le Chapitre 4.

Les jeux de paramètres réutilisés sont listés dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4. Les jeux de paramètres de groupes ajustés par Tamouza ⁸⁸ et utilisés dans ce travail

	m [-]	σ [Å]	ε/k_B [K]
CH ₃	0,7866*	3,4873	189,96
CH ₂	0,3821	3,9308	261,09
CH	0,2000	4,9252	402,03

* : La valeur de m varie dans des chaînes de carbones ramifiées

3.7. Remarques conclusives

Les applications de la mécanique statistique et de la dynamique moléculaire au développement des EdEs SAFT leurs confèrent *a priori* de meilleures performances que les EdEs cubiques. Les EdEs SAFT permettent de bien traiter les composés soufrés organiques car elles assimilent des molécules aux chaînes de segments et prennent en considération séparément les différents types d'interactions moléculaires. Lors du traitement des molécules multipolaires, l'intérêt d'introduire un terme multipolaire dans les EdEs SAFT a été souligné dans de nombreuses études ^{57,58,61,67,72,74}. La présence d'un terme multipolaire permet de

réduire la valeur du paramètre d'interactions binaire k_{ij} dans le terme dispersif, voire de quantitativement prédire les propriétés de mélanges avec $k_{ij}=0$. En faisant référence aux études réalisées précédemment par Soo³³, nous avons retenu l'EdE PC-SAFT avec le terme dipolaire de Jog et Chapman^{56,57}.

Le principe de contribution de groupes est souvent utilisé pour attribuer la capacité prédictive aux modèles thermodynamiques. Quant à la famille d'EdEs SAFT, plusieurs Méthodes de Contribution de Groupes (MCG) ont été proposées. Ces méthodes sont basées soit sur l'approche par segment homogène, soit sur l'approche par segment hétérogène. Bien que l'approche par segment hétérogène soit représentative de molécules réelles, son application requiert souvent des paramètres supplémentaires permettant caractériser les différents segments présents dans la même molécule. Une simple comparaison à travers les *n*-alcanes a montré que l'approche par segment homogène ne donne pas moins bons résultats. D'ailleurs, davantage d'études ont été effectuées par l'approche par segment homogène. Plus de groupes ont été paramétrés ainsi. Ceci facilite l'utilisation de modèles prédictifs.

Nous avons choisi la MCG de Tamouza et al.⁸⁶ pour incorporer à l'EdE PC-SAFT. Cette MCG couplée à l'EdE PC-SAFT a été appliquée à un large éventail de composés hydrocarbonés, oxygénés et azotés et à leurs mélanges. Le couplage a montré sa fortement capacité de prédire les propriétés thermodynamiques de corps purs et mélanges (avec k_{ij} pour les systèmes contenant de petites molécules, mais sans k_{ij} pour les autres systèmes étudiés). Dans cette thèse, deux nouveaux groupes (S et SH) seront paramétrés. La prédiction des propriétés de mélanges sera effectuée sans k_{ij} . Le travail de modélisation réalisé dans cette étude permettra d'étendre l'application de ce modèle prédictif.

Le modèle prédictif (EdE GC-PC-SAFT) et des algorithmes de calcul des propriétés thermodynamiques ont été entièrement programmés dans ce travail. Son application pour l'étude de composés d'intérêt et les résultats de modélisation seront présentée dans le chapitre suivant.

Références du Chapitre 3

- (1) Kontogeorgis, G. M.; Folas, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*; Wiley: Chichester, U.K., 2010.
- (2) Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 94th Edition*; CRC Press Taylor & Francis Group: USA, 2013.
- (3) Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27 (6), 1197–1203.
- (4) Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15 (1), 59–64.
- (5) Dolezalek, F. Zur Theorie Der Binären Gemische Und Konzentrierten Lösungen. *Z Phys Chem* **1908**, 64, 727–747.
- (6) Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1975**, 14 (3), 209–216.
- (7) Heidemann, R. A.; Prausnitz, J. M. A van Der Waals-Type Equation of State for Fluids with Associating Molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1976**, 73 (6), 1773–1776.
- (8) Ikononou, G. D.; Donohue, M. D. Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory. *AIChE J.* **1986**, 32 (10), 1716–1725.
- (9) Anderko, A. A Simple Equation of State Incorporating Association. *Fluid Phase Equilib* **1989**, 45 (1), 39–67.
- (10) Anderko, A. Extension of the AEOS Model to Systems Containing Any Number of Associating and Inert Components. *Fluid Phase Equilib* **1989**, 50 (1–2), 21–52.
- (11) Guggenheim, E. A. Statistical Thermodynamics of Mixtures with Zero Energies of Mixture. *Proc Roy Soc Lond. Ser A* **1945**, 183, 213.
- (12) Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1968**, 14 (1), 135–144.
- (13) Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* **1975**, 21 (1), 116–128.
- (14) Huron, M.-J.; Vidal, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilib* **1979**, 3 (4), 255–271.
- (15) Wong, D. S. H.; Sandler, S. I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE J.* **1992**, 38 (5), 671–680.
- (16) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics. *J. Stat. Phys.* **1984**, 35 (1-2), 19–34.
- (17) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations. *J. Stat. Phys.* **1984**, 35 (1-2), 35–47.
- (18) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites. *J. Stat. Phys.* **1986**, 42 (3-4), 459–476.
- (19) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization. *J. Stat. Phys.* **1986**, 42 (3-4), 477–492.
- (20) Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35 (11), 4310–4318.
- (21) Mie, G. Zur Kinetischen Theorie Der Einatomigen Körper. *Ann. Phys.* **1903**, 316 (8), 657–697.
- (22) Chen, S. S.; Kreglewski, A. Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1977**, 81 (10), 1048–1052.

- (23) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. de. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA, 1998.
- (24) Zwanzig, R. . High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22 (8), 1420.
- (25) Barker, J. A.; Henderson, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47 (8), 2856–2861.
- (26) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids. *Fluid Phase Equilib* **1989**, 52, 31–38.
- (27) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29 (8), 1709–1721.
- (28) Banaszak, M.; Chiew, Y. C.; O’Lenick, R.; Radosz, M. Thermodynamic Perturbation Theory: Lennard-Jones Chains. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100 (5), 3803–3807.
- (29) Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N. Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106 (10), 4168–4186.
- (30) Blas, F. J.; Vega, L. F. Thermodynamic Behaviour of Homonuclear and Heteronuclear Lennard-Jones Chains with Association Sites from Simulation and Theory. *Mol. Phys.* **1997**, 92 (1), 135–150.
- (31) Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 1224–1260.
- (32) Lafitte, T.; Bessieres, D.; Piñeiro, M. M.; Daridon, J.-L. Simultaneous Estimation of Phase Behavior and Second-Derivative Properties Using the Statistical Associating Fluid Theory with Variable Range Approach. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124 (2), 024509.
- (33) Soo, C.-B. Experimental Thermodynamic Measurements of Biofuel-Related Associating Compounds and Modeling Using the PC-SAFT Equation of State, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris: Paris, France, 2011.
- (34) Carnahan, N. F.; Starling, K. E. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51 (2), 635–636.
- (35) Mansoori, G. A.; Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; Leland, T. W. Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54 (4), 1523–1525.
- (36) Boublík, T. Hard-Sphere Equation of State. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53 (1), 471–472.
- (37) Wolbach, J. P.; Sandler, S. I. Using Molecular Orbital Calculations To Describe the Phase Behavior of Cross-Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37 (8), 2917–2928.
- (38) Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29 (11), 2284–2294.
- (39) Michelsen, M. L. Robust and Efficient Solution Procedures for Association Models. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (25), 8449–8453.
- (40) Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. Phase Equilibria of Associating Fluids. *Mol. Phys.* **1988**, 65 (5), 1057–1079.
- (41) Cotterman, R. L.; Schwarz, B. J.; Prausnitz, J. M. Molecular Thermodynamics for Fluids at Low and High Densities. Part I: Pure Fluids Containing Small or Large Molecules. *AIChE J.* **1986**, 32 (11), 1787–1798.
- (42) Chiew, Y. C. Percus-Yevick Integral Equation Theory for Athermal Hard-Sphere Chains. *Mol. Phys.* **1991**, 73 (2), 359–373.
- (43) Gross, J.; Sadowski, G. Application of Perturbation Theory to a Hard-Chain Reference Fluid: An Equation of State for Square-Well Chains. *Fluid Phase Equilib* **2000**, 168.
- (44) Liu, H.; Hu, Y. Molecular Thermodynamic Theory for Polymer Systems Part II. Equation of State for Chain Fluids. *Fluid Phase Equilib* **1996**, 122 (1–2), 75–97.

- (45) Flytzani-Stephanopoulos, M.; Gubbins, K. E.; Gray, C. G. Thermodynamics of Mixtures of Non-Spherical Molecules: II. Strong Polar, Quadrupolar, and Overlap Forces. *Mol. Phys.* **1975**, *30* (6), 1649–1676.
- (46) Gubbins, K. E. Equations of State - New Theories. *Fluid Phase Equilib* **1983**, *13*, 35–57.
- (47) Mathias, P. M.; Copeman, T. W. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilib* **1983**, *13*, 91–108.
- (48) Twu, C. H.; Bluck, D.; Cunningham, J. R.; Coon, J. E. A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and a New Mixing Rule. *Fluid Phase Equilib* **1991**, *69*, 33–50.
- (49) Schwartzentruber, J.; Renon, H.; Watanasiri, S. Development of a New Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. *Fluid Phase Equilib* **1989**, *52*, 127–134.
- (50) A. Z. Panagiotopoulos; R. C. Reid. New Mixing Rule for Cubic Equations of State for Highly Polar, Asymmetric Systems. In *Equations of State*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1986; Vol. 300, pp 571–582.
- (51) Michelsen, M. L. A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilib* **1990**, *60* (1–2), 213–219.
- (52) Dahl, S.; Michelsen, M. L. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State. *AIChE J.* **1990**, *36* (12), 1829–1836.
- (53) von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Applying Association Theories to Polar Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (7), 1803–1806.
- (54) Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. Application of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Mixtures with Polar Chemicals and High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (4), 1516–1526.
- (55) Voutsas, E.; Perakis, C.; Pappa, G.; Tassios, D. An Evaluation of the Performance of the Cubic-Plus-Association Equation of State in Mixtures of Non-Polar, Polar and Associating Compounds: Towards a Single Model for Non-Polymeric Systems. *Fluid Phase Equilib* **2007**, *261* (1–2), 343–350.
- (56) Jog, P. K.; Chapman, W. G. Application of Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory to Dipolar Hard Sphere Chains. *Mol. Phys.* **1999**, *97* (3), 307–319.
- (57) Jog, P. K.; Sauer, S. G.; Blaesing, J.; Chapman, W. G. Application of Dipolar Chain Theory to the Phase Behavior of Polar Fluids and Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (21), 4641–4648.
- (58) Sauer, S. G.; Chapman, W. G. A Parametric Study of Dipolar Chain Theory with Applications to Ketone Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (22), 5687–5696.
- (59) Karakatsani, E. K.; Spyriouni, T.; Economou, I. G. Extended Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equations of State for Dipolar Fluids. *AIChE J.* **2005**, *51* (8), 2328–2342.
- (60) Gross, J. An Equation-of-State Contribution for Polar Components: Quadrupolar Molecules. *AIChE J.* **2005**, *51* (9), 2556–2568.
- (61) Gross, J.; Vrabec, J. An Equation-of-State Contribution for Polar Components: Dipolar Molecules. *AIChE J.* **2006**, *52* (3), 1194–1204.
- (62) Cotterman, R. L.; Prausnitz, J. M. Molecular Thermodynamics for Fluids at Low and High Densities. Part II: Phase Equilibria for Mixtures Containing Components with Large Differences in Molecular Size or Potential Energy. *AIChE J.* **1986**, *32* (11), 1799–1812.
- (63) Kraska, T.; Gubbins, K. E. Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35* (12), 4727–4737.

- (64) Kraska, T.; Gubbins, K. E. Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 2. Binary Mixtures of N-Alkanes, 1-Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35 (12), 4738–4746.
- (65) NguyenThi, T. X.; Tamouza, S.; Tobaly, P.; Passarello, J.-P.; de Hemptinne, J.-C. Application of Group Contribution SAFT Equation of State (GC-SAFT) to Model Phase Behaviour of Light and Heavy Esters. *Fluid Phase Equilib* **2005**, 238 (2), 254–261.
- (66) Dias, A. M. A.; Carrier, H.; Daridon, J. L.; Pàmies, J. C.; Vega, L. F.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M. Vapor–Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide–Perfluoroalkane Mixtures: Experimental Data and SAFT Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (7), 2341–2350.
- (67) Kleiner, M.; Gross, J. An Equation of State Contribution for Polar Components: Polarizable Dipoles. *AIChE J.* **2006**, 52 (5), 1951–1961.
- (68) Vrabec, J.; Gross, J. Vapor–Liquid Equilibria Simulation and an Equation of State Contribution for Dipole–Quadrupole Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112 (1), 51–60.
- (69) Nguyen Huynh, D. Modélisation Thermodynamique de Mélanges Symétriques et Asymétriques de Composés Polaires Oxygénés Et/ou Aromatiques Par GC-SAFT, Université Paris XIII: Paris, France, 2008.
- (70) Stell, G.; Rasaiah, J. C.; Narang, H. Thermodynamic Perturbation Theory for Simple Polar Fluids. II. *Mol. Phys.* **1974**, 27 (5), 1393–1414.
- (71) Rushbrooke, G. S.; Stell, G.; Høye, J. S. Theory of Polar Liquids: I. Dipolar Hard Spheres. *Mol. Phys.* **1973**, 26 (5), 1199–1215.
- (72) Dominik, A.; Chapman, W. G.; Kleiner, M.; Sadowski, G. Modeling of Polar Systems with the Perturbed-Chain SAFT Equation of State. Investigation of the Performance of Two Polar Terms. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (17), 6928–6938.
- (73) Al-Saifi, N. M.; Hamad, E. Z.; Englezos, P. Prediction of Vapor–liquid Equilibrium in Water–alcohol–hydrocarbon Systems with the Dipolar Perturbed-Chain SAFT Equation of State. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 271 (1–2), 82–93.
- (74) NguyenHuynh, D.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Application of GC-SAFT EOS to Polar Systems Using a Segment Approach. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 264 (1–2), 62–75.
- (75) Vijande, J.; Piñeiro, M. M.; Bessièrès, D.; Saint-Guirons, H.; Legido, J. L. Description of PVT Behaviour of Hydrofluoroethers Using the PC-SAFT EOS. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6 (4), 766–770.
- (76) Vijande, J.; Piñeiro, M. M.; Legido, J. L.; Bessièrès, D. Group-Contribution Method for the Molecular Parameters of the PC-SAFT Equation of State Taking into Account the Proximity Effect. Application to Nonassociated Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (19), 9394–9406.
- (77) Vijande, J.; Piñeiro, M. M.; Legido, J. L. Group-Contribution Method with Proximity Effect for PC-SAFT Molecular Parameters. 2. Application to Association Parameters: Primary Alcohols and Amines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (2), 909–919.
- (78) Tihic, A.; Kontogeorgis, G. M.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Constantinou, L. A Predictive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State: Application to Polymer Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (15), 5092–5101.
- (79) Constantinou, L.; Gani, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE J.* **1994**, 40 (10), 1697–1710.
- (80) von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42 (5), 1098–1105.

- (81) Tihic, A.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M.; Constantinou, L. Application of sPC-SAFT and Group Contribution sPC-SAFT to Polymer systems—Capabilities and Limitations. *Fluid Phase Equilib* **2009**, *281* (1), 70–77.
- (82) Tihic, A.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M.; Constantinou, L. Analysis and Applications of a Group Contribution sPC-SAFT Equation of State. *Fluid Phase Equilib* **2009**, *281* (1), 60–69.
- (83) Peters, F. T.; Laube, F. S.; Sadowski, G. Development of a Group Contribution Method for Polymers within the PC-SAFT Model. *Fluid Phase Equilib* **2012**, *324*, 70–79.
- (84) Peters, F. T.; Laube, F. S.; Sadowski, G. PC-SAFT Based Group Contribution Method for Binary Interaction Parameters of Polymer/solvent Systems. *Fluid Phase Equilib* **2013**, *358*, 137–150.
- (85) Gross, J.; Spuhl, O.; Tumakaka, F.; Sadowski, G. Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (6), 1266–1274.
- (86) Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Group Contribution Method with SAFT EOS Applied to Vapor Liquid Equilibria of Various Hydrocarbon Series. *Fluid Phase Equilib* **2004**, *222–223*, 67–76.
- (87) Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Application to Binary Mixtures of a Group Contribution SAFT EOS (GC-SAFT). *Fluid Phase Equilib* **2005**, *228–229*, 409–419.
- (88) Tamouza, S. Evaluation d’une équation d’état basée sur la mécanique statistique, Paris XIII, 2004.
- (89) Gubbins, K. E.; Twu, C. H. Thermodynamics of Polyatomic Fluid mixtures—I Theory. *Chem. Eng. Sci.* **1978**, *33* (7), 863–878.
- (90) Twu, C. H.; Gubbins, K. E. Thermodynamics of Polyatomic Fluid mixtures—II: Polar, Quadrupolar and Octopolar Molecules. *Chem. Eng. Sci.* **1978**, *33* (7), 879–887.
- (91) NguyenHuynh, D.; Benamira, M.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Application of GC-SAFT EOS to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib* **2007**, *254* (1–2), 60–66.
- (92) NguyenHuynh, D.; Falaix, A.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Predicting VLE of Heavy Esters and Their Mixtures Using GC-SAFT. *Fluid Phase Equilib* **2008**, *264* (1–2), 184–200.
- (93) NguyenHuynh, D.; Passarello, J.-P.; de Hemptinne, J.-C.; Tobaly, P. Extension of Polar GC-SAFT to Systems Containing Some Oxygenated Compounds: Application to Ethers, Aldehydes and Ketones. *Fluid Phase Equilib* **2011**, *307* (2), 142–159.
- (94) Rozmus, J.; de Hemptinne, J.-C.; Mougin, P. Application of GC-PPC-SAFT EoS to Amine Mixtures with a Predictive Approach. *Fluid Phase Equilib* **2011**, *303* (1), 15–30.
- (95) Rozmus, J.; de Hemptinne, J.-C.; Ferrando, N.; Mougin, P. Long Chain Multifunctional Molecules with GC-PPC-SAFT: Limits of Data and Model. *Fluid Phase Equilib* **2012**, *329*, 78–85.
- (96) Nguyen-Huynh, D.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Modeling Phase Equilibria of Asymmetric Mixtures Using a Group-Contribution SAFT (GC-SAFT) with a Kij Correlation Method Based on London’s Theory. 1. Application to CO₂ + N-Alkane, Methane + N-Alkane, and Ethane + N-Alkane Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (22), 8847–8858.
- (97) Hudson, G. H.; McCoubrey, J. C. Intermolecular Forces between Unlike Molecules. A More Complete Form of the Combining Rules. *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 761–766.
- (98) Nguyen-Huynh, D.; Tran, T. K. S.; Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Modeling Phase Equilibria of Asymmetric Mixtures Using a Group-Contribution SAFT (GC-SAFT) with a Kij Correlation Method Based on London’s

- Theory. 2. Application to Binary Mixtures Containing Aromatic Hydrocarbons, N-Alkanes, CO₂, N₂, and H₂S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (22), 8859–8868.
- (99) Lymperiadis, A.; Adjiman, C. S.; Galindo, A.; Jackson, G. A Group Contribution Method for Associating Chain Molecules Based on the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT- γ). *J. Chem. Phys.* **2007**, 127 (23), 234903.
- (100) Lymperiadis, A.; Adjiman, C. S.; Jackson, G.; Galindo, A. A Generalisation of the SAFT- Group Contribution Method for Groups Comprising Multiple Spherical Segments. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 274 (1–2), 85–104.
- (101) Papaioannou, V.; Adjiman, C. S.; Jackson, G.; Galindo, A. Simultaneous Prediction of Vapour–liquid and Liquid–liquid Equilibria (VLE and LLE) of Aqueous Mixtures with the SAFT- γ Group Contribution Approach. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 306 (1), 82–96.
- (102) Papaioannou, V.; Lafitte, T.; Avendaño, C.; Adjiman, C. S.; Jackson, G.; Müller, E. A.; Galindo, A. Group Contribution Methodology Based on the Statistical Associating Fluid Theory for Heteronuclear Molecules Formed from Mie Segments. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140 (5), 054107.
- (103) Peng, Y.; Goff, K. D.; Ramos, M. C. dos; McCabe, C. Developing a Predictive Group-Contribution-Based SAFT-VR Equation of State. *Fluid Phase Equilib* **2009**, 277 (2), 131–144.
- (104) McCabe, C.; Gil-Villegas, A.; Jackson, G.; Del Rio, F. The Thermodynamics of Heteronuclear Molecules Formed from Bonded Square-Well (BSW) Segments Using the SAFT-VR Approach. *Mol. Phys.* **1999**, 97 (4), 551–558.
- (105) Peng, Y.; Zhao, H.; McCabe, C. On the Thermodynamics of Diblock Chain Fluids from Simulation and Heteronuclear Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range. *Mol. Phys.* **2006**, 104 (4), 571–586.
- (106) Ramos, M. C. dos; Haley, J. D.; Westwood, J. R.; McCabe, C. Extending the GC-SAFT-VR Approach to Associating Functional Groups: Alcohols, Aldehydes, Amines and Carboxylic Acids. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 306 (1), 97–111.
- (107) Das, G.; Ramos, M. C. dos; McCabe, C. Accurately Modeling Benzene and Alkylbenzenes Using a Group Contribution Based SAFT Approach. *Fluid Phase Equilib* **2014**, 362, 242–251.
- (108) Peng, Y.; Goff, K. D.; Ramos, M. C. dos; McCabe, C. Predicting the Phase Behavior of Polymer Systems with the GC-SAFT-VR Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (3), 1378–1394.
- (109) Sauer, E.; Stavrou, M.; Gross, J. Comparison between a Homo- and a Heterosegmented Group Contribution Approach Based on the Perturbed-Chain Polar Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (38), 14854–14864.
- (110) Tihic, A. Group Contribution sPC-SAFT Equation of State, Technical University of Denmark: Kgs. Lyngby, Denmark, 2008.
- (111) Nelder, J. A.; Mead, R. A Simplex Method for Function Minimization. *Comput. J.* **1965**, 7 (4), 308–313.
- (112) Auger, E. Equilibres de Phases Des Fluides Oxygénés Issus Du Traitement Thermochimique de La Biomasse Lignocellulosique, Université Paris XIII: Paris, France, 2012.
- (113) Thi, C. L.; Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Modeling Phase Equilibrium of H₂ + N-Alkane and CO₂ + N-Alkane Binary Mixtures Using a Group Contribution Statistical Association Fluid Theory Equation of State (GC-SAFT-EOS) with a Kij Group Contribution Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (20), 6803–6810.

- (114) Mourah, M.; NguyenHuynh, D.; Passarello, J. P.; de Hemptinne, J. C.; Tobaly, P. Modelling LLE and VLE of Methanol + N-Alkane Series Using GC-PC-SAFT with a Group Contribution Kij. *Fluid Phase Equilib* **2010**, 298 (1), 154–168.
- (115) NguyenHuynh, D.; de Hemptinne, J.-C.; Lugo, R.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P. Modeling Liquid–Liquid and Liquid–Vapor Equilibria of Binary Systems Containing Water with an Alkane, an Aromatic Hydrocarbon, an Alcohol or a Gas (Methane, Ethane, CO₂ or H₂S), Using Group Contribution Polar Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50 (12), 7467–7483.
- (116) Grandjean, L.; de Hemptinne, J.-C.; Lugo, R. Application of GC-PPC-SAFT EoS to Ammonia and Its Mixtures. *Fluid Phase Equilib* **2014**, 367, 159–172.
- (117) NguyenHuynh, D.; Passarello, J.-P.; de Hemptinne, J.-C.; Volle, F.; Tobaly, P. Simultaneous Modeling of VLE, LLE and VLLE of CO₂ and 1, 2, 3 and 4 Alkanol Containing Mixtures Using GC-PPC-SAFT EOS. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, 95, 146–157.
- (118) Nguyen, T.-B.; de Hemptinne, J.-C.; Creton, B.; Kontogeorgis, G. M. GC-PPC-SAFT Equation of State for VLE and LLE of Hydrocarbons and Oxygenated Compounds. Sensitivity Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (21), 7014–7029.
- (119) Nguyen, T.-B.; de Hemptinne, J.-C.; Creton, B.; Kontogeorgis, G. M. Improving GC-PPC-SAFT Equation of State for LLE of Hydrocarbons and Oxygenated Compounds with Water. *Fluid Phase Equilib* **2014**, 372, 113–125.
- (120) Rozmus, J.; de Hemptinne, J.-C.; Galindo, A.; Dufal, S.; Mougin, P. Modeling of Strong Electrolytes with ePPC-SAFT up to High Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (29), 9979–9994.

4. Application de l'EdE GC-PC-SAFT aux composés soufrés

Nous présenterons dans ce chapitre les résultats de l'utilisation de l'EdE GC-PC-SAFT aux composés d'intérêt. Noter que l'utilisation des EdEs SAFT aux composés soufrés, notamment les sulfures est rare dans la littérature.

Nous commençons par la détermination des paramètres de groupes à partir des propriétés de corps purs dont la méthodologie de traitement adoptée sera présentée par la suite. Nous essayons d'assurer la simplicité de l'utilisation de notre modèle prédictif, sans toutefois perdre le sens physique et la précision.

Avant l'ajustement, les données expérimentales recensées de la littérature sont classées en deux bases : la base de régression et la base de validation. Les données (principalement de corps purs) incluses dans la base de régression sont utilisées pour l'ajustement de paramètres. L'utilisation de corrélations empiriques pour remplacer les données expérimentales et l'inclusion des données d'ELV de mélanges seront discutées. La base de validation comprend des données d'ELV de corps purs et de mélanges. Ces données ont pour objectif de tester les paramètres de groupes et la capacité prédictive du modèle.

Les résultats de régression et de prédiction sur les propriétés de corps purs seront présentés par la suite. Dans la mesure du possible, notre EdE GC-PC-SAFT est comparée à deux autres modèles prédictifs de type SAFT dans le cadre de la prédiction des propriétés d'ELV des corps purs. Avec les paramètres de groupes obtenus, les propriétés d'ELV des mélanges sont prédites sans aucun paramètre d'interaction binaire. Comme nous l'avons présenté auparavant, le modèle UNIFAC original ¹ est parmi les modèles prédictifs les plus utilisés dans l'industrie. A l'aide d'une règle de mélange combinée pour les EdEs cubiques, nous comparons notre EdE GC-PC-SAFT et le modèle UNIFAC original ¹ sur la prédiction des propriétés de mélanges.

4.1. Les méthodologies de traitement de corps purs

4.1.1. *n*-Alcanes et méthyle-alcanes

Les groupes CH_3 , CH_2 et CH sont les briques essentielles des molécules organiques. Les familles représentatives correspondantes sont les *n*-alcanes et les méthyle-alcanes. Toutes les molécules sont considérées apolaires. La méthodologie de traitement de Tamouza et al.^{2,3} est rappelée ci-dessous.

Les jeux de paramètres $\{m, \sigma, \varepsilon\}$ des groupes CH_3 et CH_2 ont été ajustés sur une série de *n*-alcanes à partir du nC_3 jusqu'au nC_{10} . Pour les méthyle-alcanes, Tamouza³ a proposé une approche permettant de distinguer les isomères. Le nombre de segments m du méthyle (nommé $\text{CH}_{3(p)}$) varie selon sa position p dans la chaîne de carbones, tandis que les paramètres σ et ε du groupe CH_3 ajustés sur des *n*-alcanes sont conservés. Pour les 2-méthyle-alcanes, les deux méthyles se trouvant en bout de chaîne sont considérés équivalents, par conséquent possèdent le même jeu de paramètres. Un seul jeu de paramètres a été identifié pour le groupe CH sans tenir compte de sa position.

La Figure 4-1 illustre la méthodologie de traitement de Tamouza et al.^{2,3}. Tous les paramètres des groupes CH et $\text{CH}_{3(p)}$ ont été ajustés sur une série de 15 méthyle-alcanes. La position du groupe $\text{CH}_{3(p)}$ est de 2 à 5.

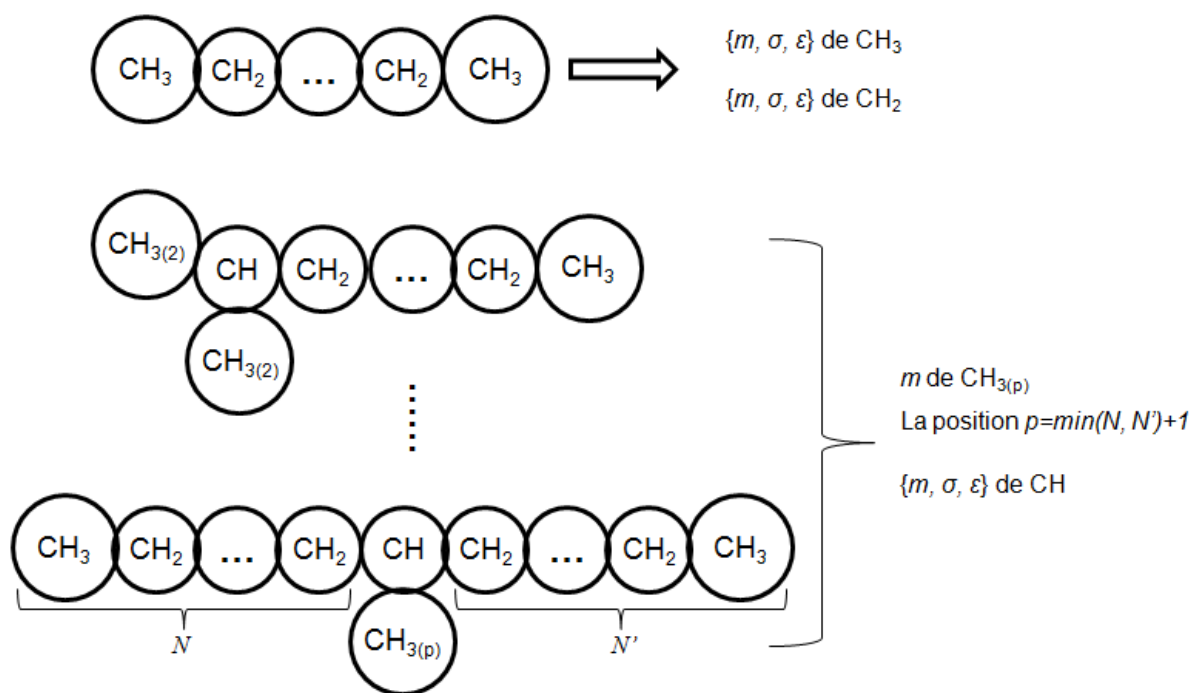


Figure 4-1. Méthodologie de traitement des *n*-alcanes et de méthyle-alcanes^{2,3}

4.1.2. Sulfures

Les molécules de sulfures sont dipolaires et non auto-associatives. Seuls les sulfures disposant de deux chaînes alkyles linéaires sont considérés dans ce travail. Les deux chaînes alkyles consistent respectivement en N et N' carbones ($C_N-S-C_{N'}$). Ainsi, 3 types de groupes sont nécessaires pour modéliser les sulfures : CH_3 , CH_2 et S . Les paramètres des groupes CH_3 et CH_2 ajustés par Tamouza ³ sont réutilisés, tandis que les paramètres du groupe S sont à déterminer.

De nombreux isomères existent dans cette famille. Il est indispensable de les distinguer, car les isomères possèdent souvent des propriétés thermodynamiques sensiblement différentes. Le Tableau 4-1 présente les écarts sur les tensions de vapeur (P_{sat}) de sulfures pour 3 exemples différents.

Tableau 4-1. Différences relatives absolues de tensions de vapeur pour 3 paires d'isomères

$N+N'$	Sulfure 1	Sulfure 2	T [K]	Différence relative absolue [%] ^a
4	C1-S-C3	C2-S-C2	281,5 - 501,5	10,2
5	C1-S-C4	C2-S-C3	295,5 - 525,5	14,3
6	C2-S-C4	C3-S-C3	306,1 - 536,1	4,4

^a : $\sum \frac{100|P_{sat,1}-P_{sat,2}|}{N_{Psat}P_{sat,1}}$ dont les P_{sat} sont calculés tous les 10 K par les corrélations empiriques ⁴

Inspiré par les approches proposées pour les méthyle-alcanes ³ et les cétones ⁵, nous supposons que le nombre de segments m du groupe S dépend de sa position p (définie par $\min(N, N')+1$) dans la chaîne de carbones. Cependant, un seul jeu de paramètres $\{\sigma, \varepsilon\}$ est ajusté pour toute la famille. Nous avons d'abord effectué l'ajustement sur les sulfures ayant le groupe S en position 2 et 3, car plus de données sont disponibles. En gardant les valeurs des paramètres σ et ε , nous ajustons ensuite m sur les sulfures possédant le groupe S en positions 4 et 5. Cette méthodologie de traitement est illustrée dans la Figure 4-2.

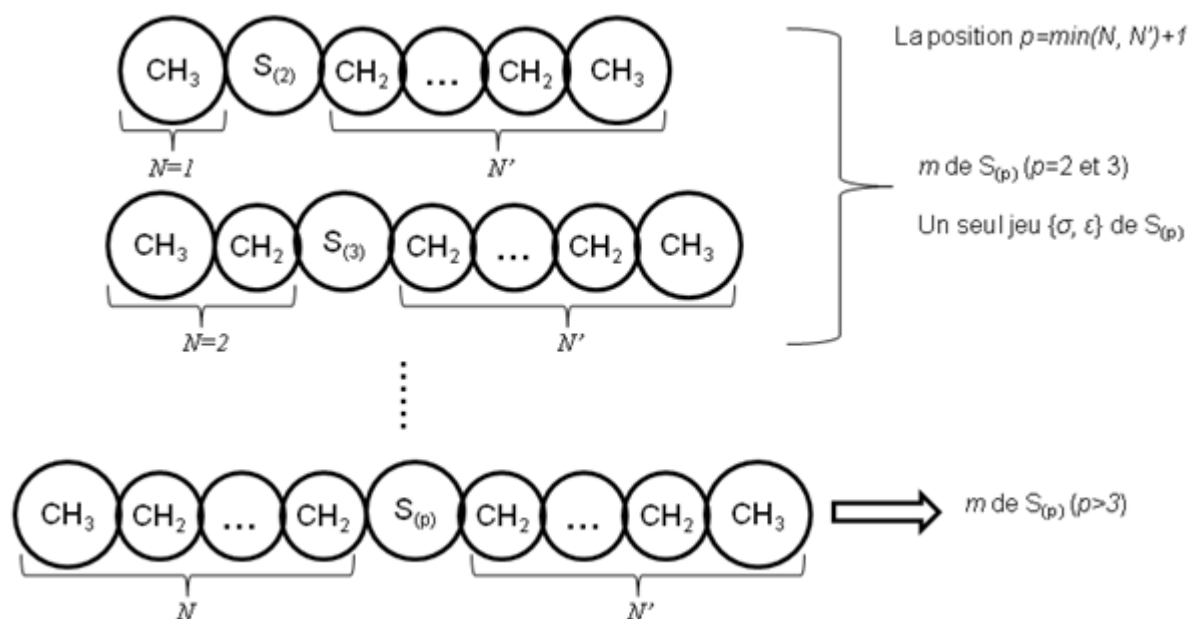


Figure 4-2. Méthodologie de traitement des sulfures

La polarité des molécules de sulfures est due à la présence de l'atome S. Leurs moments dipolaires sont reportés dans le Tableau 4-2. Bien qu'il manque des données de moments dipolaires dans la littérature, les valeurs existantes apparaissent peu dépendantes de la position du groupe S. Ainsi le moment dipolaire sera fixé à 1,55 D, comme pour les composés oxygénés^{6,7}. Le nombre de segments polaires $x_p m$ est considéré comme un paramètre ajustable. Une seule valeur de $x_p m$ est ajustée pour tous les sulfures.

Tableau 4-2. Moment dipolaire des sulfures dans la littérature

Sulfure	Moment dipolaire μ [D]	
	Haynes ⁸	Poling et al. ⁹
C1-S-C1	1,55	1,50
C1-S-C2	1,56	1,56
C1-S-C3	--	1,52
C1-S-C4	--	1,49
C2-S-C2	1,56	1,54
C3-S-C3	--	1,60

4.1.3. 1-Mercaptans

Les molécules de 1-mercaptans sont dipolaires et éventuellement auto-associatives. Elles se composent de 3 types de groupes : CH_3 , CH_2 et SH . Seuls les paramètres du groupe SH sont à déterminer.

L'atome S du groupe SH dispose de deux doublets d'électrons libres comme le groupe OH . Ainsi, la création de liaisons hydrogènes est possible. Le soufre est toutefois moins électronégatif que l'oxygène et que d'autres atomes avec lesquels les liaisons hydrogènes s'établissent facilement (voir le Tableau 4-3). D'après le Tableau 4-3, nous pouvons constater l'énergie de la liaison hydrogène $\text{H}_2\text{S} \dots \text{H}_2\text{S}$ est plus faible en comparaison avec les autres. Cette énergie devient d'autant plus faible dans les mercaptans, en raison de la présence de chaînes de carbones.

Tableau 4-3. *Electronégativité de certains atomes et Energie des liaisons hydrogènes correspondantes*

Atome	Electronégativité de Pauling ⁸	Liaison hydrogène	Energie de liaison ¹⁰ [kJ. mol ⁻¹]
S	2,58	$\text{H}_2\text{S} \dots \text{H}_2\text{S}$	5,86
O	3,44	$\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$	22,3
N	3,04	$\text{NH}_3 \dots \text{NH}_3$	15,9
F	3,98	$\text{HF} \dots \text{HF}$	21,1

Albers et al. ¹¹ ont étudié les 1-mercaptans (de C1 à C12) par l'EdE PC-SAFT (avec le terme dipolaire de Gross et Vrabec ¹²). Les résultats d'ajustement avec association et sans association sont similaires. Sur l'ensemble des 1-mercaptans traités, la DAM sur P_{sat} est égale à 0,48% avec association contre 0,68% sans association. Quant à la masse volumique liquide à saturation ($\rho_{m,\text{sat}}$), l'ajustement avec association aboutit à une DAM de 0,99% contre 1,07% sans association. Seul le méthane-thiol (C1-SH) présente une dégradation significative lors du traitement sans association : la DAM sur P_{sat} est trois fois plus important.

Ces deux constatations nous conduisent à supposer les 1-mercaptans non auto-associatifs ce qui réduit le nombre de paramètres ajustables. La même hypothèse a été proposée par plusieurs auteurs (Albers et al. ¹¹, Tihic et al. ¹³ et Awan et al. ¹⁴) pour traiter les mercaptans avec différentes EdEs. Toutefois, ces auteurs ont souligné l'importance de prendre

en considération la solvation, lors de la présence des molécules fortement associatives (ex. avec l'eau et les alcools).

Les moments dipolaires des 1-mercaptans sont présentés dans le Tableau 4-4. Leurs valeurs semblent indépendantes de la longueur de chaîne. Ainsi, la moyenne des valeurs (1,57 D) est prise pour toute la famille. Une seule valeur du produit $x_p m$ est ajustée pour toute la famille.

Tableau 4-4. Moment dipolaire des 1-mercaptans dans la littérature

1-Mercaptan	Moment dipolaire μ [D]	
	Haynes ⁸	Poling et al. ⁹
C1-SH	1,52	1,52
C2-SH	1,58	1,58
C3-SH	1,60	1,54
C4-SH	1,53	1,53
C5-SH	--	1,51
C6-SH	--	1,53
C7-SH	--	1,56
C8-SH	--	1,61
C9-SH	--	1,65
C10-SH	--	1,65

La Figure 4-3 présente la méthodologie de traitement appliquée pour déterminer les paramètres du groupe SH.

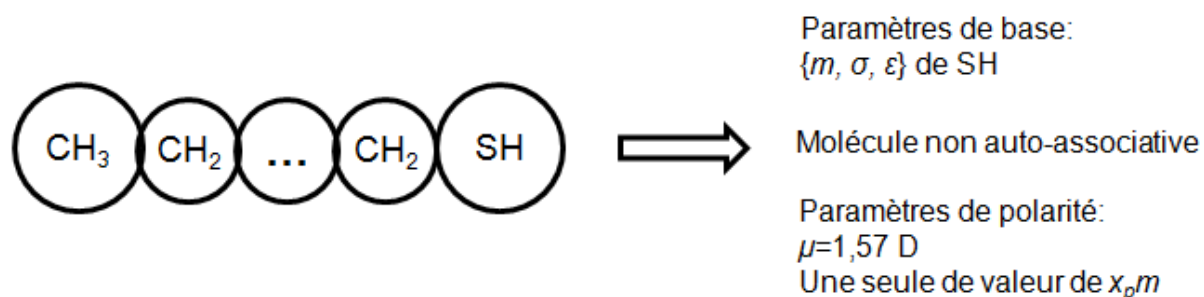


Figure 4-3. Méthodologie de traitement des 1-mercaptans

4.1.4. 1-Alcools

Les molécules de 1-alcools sont considérées comme associatives et dipolaires. Elles se composent de 3 types de groupes : CH₃, CH₂ et OH. Seuls les paramètres du groupe OH sont à déterminer.

Nous supposons, comme Nguyen Huynh et al.¹⁵, que les paramètres d'association κ^{AB} et ϵ^{AB} sont indépendants de la longueur de chaîne carbonée. Ainsi, un seul jeu de paramètres d'association est nécessaire pour toute la série.

Deux types de schéma associatif, 3B et 2B, selon la terminologie de Huang et Radosz¹⁶ peuvent être appliqués au groupe OH (voir la Figure 4-4). Le schéma 3B est *a priori* plus rigoureux, car l'atome O possède deux doublets d'électrons libres. En revanche, le schéma 2B considère les deux doublets comme un seul doublet actif permettant d'établir la liaison hydrogène.

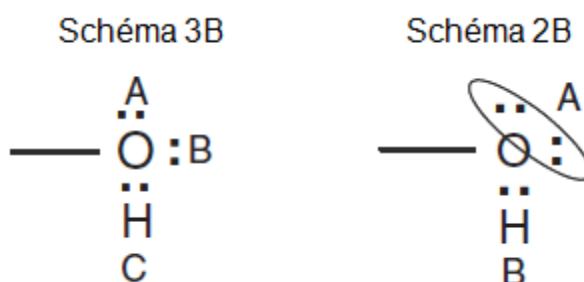


Figure 4-4. Les deux types de schéma associatif du groupe OH

Des études par spectrométrie infrarouge ont montré que les molécules d'alcools formaient des oligomères linéaires (Becker et Liddel^{17,18}). Cela signifie que le schéma 2B est plus adapté. Cette observation a été confirmée dans le méthanol liquide par une étude par simulation moléculaire effectuée par Jorgensen¹⁹. Plus récemment, von Solms et al.²⁰ ont comparé les fractions non liées (X_A) calculées par l'EdE PC-SAFT avec des données de fractions de molécules libres (monomères) mesurées par spectrométrie infrarouge. Le schéma 3B semble plus adapté au méthanol, tandis que le schéma 2B semble plus pertinent pour les 1-alcools à partir du 1-propanol. Mourah et al.²¹ ont fait la comparaison en faisant la prédiction des ELV et ELL de mélanges méthanol + *n*-alcane par l'EdE PC-SAFT. Le schéma 2B donne généralement de meilleurs résultats concernant la représentation des diagrammes de phases.

A partir des études citées ci-dessous, nous avons retenu le schéma 2B. Ce schéma a aussi été appliqué aux alcools par plusieurs auteurs (ex. Gross et Sadowski ²², Karakatsani et al. ²³, Al-Saifi et al. ⁷ et Tsivintzelis et al. ²⁴).

Les moments dipolaires des 1-alcools sont présentés dans le Tableau 4-5. Pour toute la famille des 1-alcools, le moment dipolaire est fixé à la valeur moyenne 1,7 D comme l'ont fait Al-Saifi et al. ⁷ et Nguyen Huynh et al. ¹⁵. Al-Saifi et al. ⁷ ont étudié des alcools par l'EdE PC-SAFT (avec le terme polaire de Jog et Chapman ^{25,26}). La valeur du nombre de segments $x_p m$ a été trouvée égale à 0,7 à partir du 1-propanol. Cette valeur est réutilisée tel quelle afin de réduire le nombre de paramètres ajustables.

Tableau 4-5. Moment dipolaire des 1-alcools dans la littérature

1-Alcool	Moment dipolaire μ [D]	
	Haynes ⁸	Poling et al. ⁹
C1-OH	1,70	1,70
C2-OH	1,69	1,69
C3-OH	1,58	1,68
C4-OH	1,66	1,66
C5-OH	1,70	1,70
C6-OH	--	1,65
C7-OH	--	1,74
C8-OH	1,76	1,65
C9-OH	--	1,61
C10-OH	--	1,62

La Figure 4-5 illustre la méthodologie de traitement appliquée pour ajuster les paramètres du groupe OH.

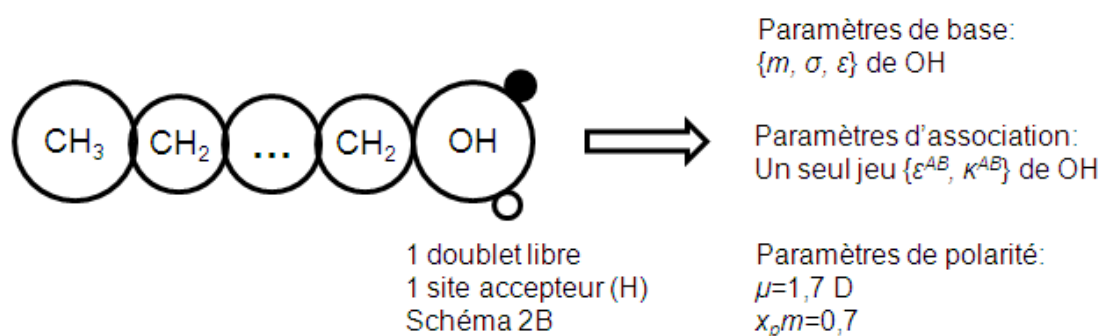


Figure 4-5. Méthodologie de traitement des 1-alcools

4.2. Ajustement des paramètres de groupes

Les données de corps purs et d'ELV de mélanges recensées de la littérature (voir le paragraphe 1.4) sont divisées en deux bases :

- Base de régression : les données servent à l'ajustement des paramètres de groupes
- Base de validation : les données servent à valider les paramètres et le modèle

4.2.1. Base de régression

L'ajustement des paramètres de groupes nécessite essentiellement des données de corps purs (P_{sat} et $\rho_{liq.sat}$). Nous avons constaté qu'il y a un manque de données pour les sulfures et les 1-mercaptans, notamment un manque de données de masses volumiques liquides $\rho_{liq.sat}$.

Une autre observation générale à propos des données recensées concerne leur répartition hétérogène en fonction de la température. Il existe plus de données de tensions de vapeur pour des températures voisines de la température d'ébullition que pour d'autres températures. Les données de masses volumiques liquides sont souvent disponibles autour de la température ambiante (25 °C). La fonction « objectif » choisie (Eq. 3-61) ne fait pas usage de poids, ce qui signifie que chaque point expérimental contribue de manière équivalente.

Pour disposer d'un nombre suffisant de point le long du domaine de température, nous suggérons d'utiliser des données calculées à partir de corrélations empiriques. La plage de température et le nombre de points peuvent varier selon les besoins des études. Par conséquent, l'ajustement est plus efficace et rapide. Cependant, les corrélations empiriques doivent être utilisées avec précaution. Les corrélations empiriques sont généralement établies à partir des données expérimentales. Les erreurs liées à la régression s'ajoutent aux erreurs expérimentales. De plus, l'extrapolation risque de provoquer des erreurs supplémentaires.

Dans ce travail, les corrélations empiriques fournies par le DIPPR²⁷ et l'ouvrage de Yaws⁴ sont reprises sans modification. Toutefois, les corrélations ont été comparées avec les données expérimentales recensées. Cette étape a pour objectif de valider les corrélations et d'estimer leurs précisions avant de les utiliser. Les corrélations retenues sont capables de restituer la plupart des données de tensions de vapeur avec des déviations relatives inférieures à 3%. Quant aux données de masses volumiques liquides, les déviations sont plus faibles, soit proches ou inférieures à 1%. Deux exemples de comparaison sont présentés dans la Figure 4-6.

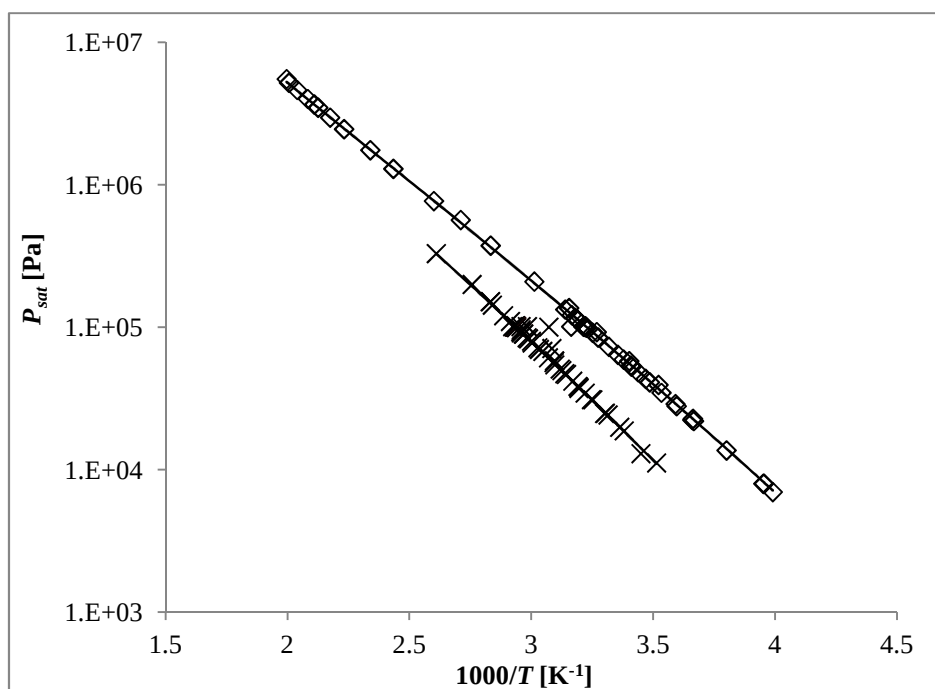


Figure 4-6. Comparaison entre les données expérimentales du NIST ²⁸ (($\square$) C1-S-C1 et ($\times$) C3-SH) et les corrélations empiriques de Yaws ⁴ (—).

Cependant, nous avons observé une incohérence entre les différents sets de données expérimentales de tensions de vapeur et les valeurs calculées par la corrélation empirique pour le dibutyle sulfure (C4-S-C4). Cette incohérence nous a conduit à mener une campagne expérimentale et à mesurer les tensions de vapeur. Ces données sont disponibles dans l'Annexe C. La Figure 4-7 présente 3 sets de données recensées de la littérature et le set de données mesurés dans ce travail. Nous avons aussi tracer les tensions de vapeur calculées par la corrélation empirique de Yaws ⁴. Nous constatons que nos données sont cohérentes avec celles de Bauer et al. ²⁹ et celles de White et al. ³⁰, tandis que les tensions de vapeur de Sawaya et al. ³¹ sont plus élevées que les nôtres. La corrélation empirique de Yaws ⁴ ne prédit aucune valeur comparable aux données expérimentales. Ainsi, seules les données de tensions de vapeur que nous avons mesurées sont utilisées pour l'ajustement des paramètres de notre EdE.

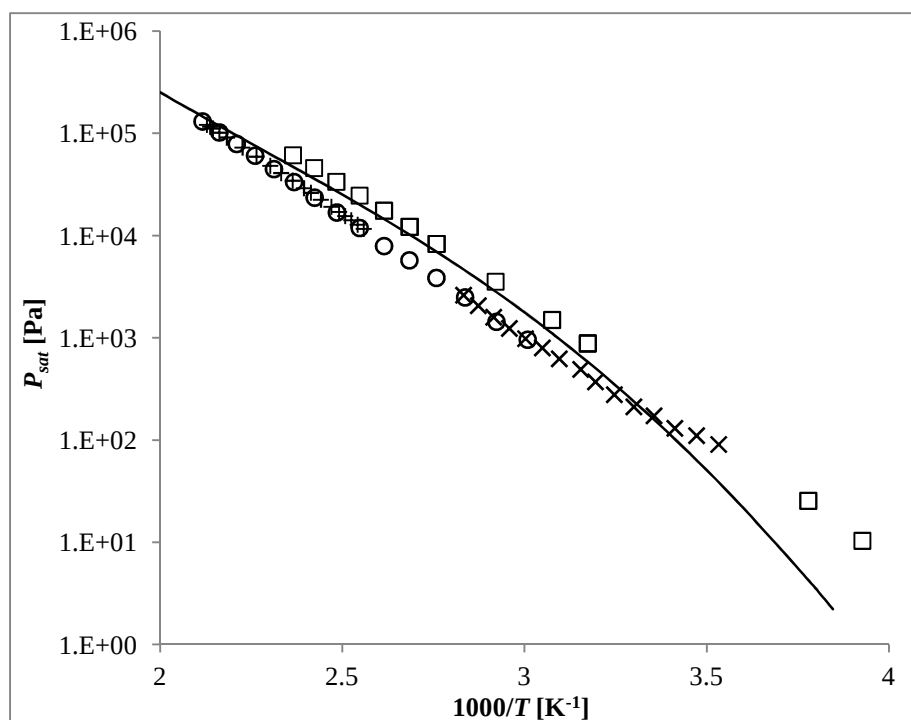


Figure 4-7. Tensions de vapeur de C4-S-C4. ($\square$) Sawaya et al.³¹; ($\times$) Bauer et al.²⁹; (+) White et al.³⁰; ($\circ$) ce travail; (—) corrélation empirique de Yaws⁴.

Les corps purs inclus dans notre base de régression sont listés dans le Tableau 4-6. Les données sont générées tous les 10 K sur la plage de T_r comprise entre 0,5 et 0,9, excepté pour le C4-S-C4. Les données de tensions de vapeur du C4-S-C4 mesurées sont comprises entre 332,3 et 472,4 K (soit T_r de 0,51 à 0,73). A chaque température, la donnée de $\rho_{liq,sat}$ est calculée par la corrélation empirique de Yaws⁴.

Tableau 4-6. Les corps purs inclus dans la base de régression

Groupe	Corps pur	T [K]	Référence
$S_{(2)}$	C1-S-C1	251,5 – 452,8	Yaws ⁴
	C1-S-C2	266,4 – 479,5	
	C1-S-C3	281,5 – 506,7	
	C1-S-C4	295,5 – 531,9	
$S_{(3)}$	C2-S-C2	278,6 – 501,4	
	C2-S-C3	292,0 – 525,6	
	C2-S-C4	306,1 – 548,1	
$S_{(4)}$	C3-S-C3	305,1 – 548,7	

S ₍₅₎	C4-S-C4	332,3 – 472,4	Ce travail et Yaws ⁴
SH	C3-SH	268,0 – 482,4	Yaws ⁴
	C4-SH	284,5 – 512,1	
	C5-SH	299,0 – 538,2	
	C6-SH	311,5 – 560,7	
	C7-SH	322,5 – 580,5	
	C8-SH	322,0 – 597,6	
	C9-SH	340,5 – 612,9	
OH	C3-OH	268,4 – 483,1	DIPPR ²⁷
	C4-OH	281,5 – 506,7	
	C5-OH	293,1 – 527,5	
	C6-OH	305,7 – 550,2	
	C7-OH	316,0 – 568,7	
	C8-OH	326,3 – 587,2	
	C9-OH	334,5 – 602,0	
	C10-OH	342,2 – 616,0	

La difficulté d'ajuster le paramètre $x_p m$ a été soulignée dans les travaux de Sauer et al ³² et de Dominik et al. ⁶. Plusieurs jeux de paramètres permettent de présenter les données de corps purs de manière équivalente. Toutefois, le choix du jeu de paramètres influe fortement le calcul des propriétés de mélanges. Il se peut que la contribution de la polarité aux interactions attractives soit tellement faible que son identification soit plus difficile. A titre d'exemple, la contribution de la polarité dans le 1-propanol liquide est inférieure à 5% ⁷ en comparaison des autres interactions attractives. Cette contribution devient plus faible dans des chaînes plus longues. Al-Saifi et al ⁷ ont ajusté $x_p m$ sur le 1-propanol et attribué la même valeur aux autres alcools plus lourds. Dominik et al. ⁶ ont suggéré d'utiliser un set de données d'ELV de mélanges lors de l'ajustement des paramètres de corps purs. Un mélange binaire quelconque (dit « mélange clé ») avec un second composé non associatif et non polaire (ex. un *n*-alcane) peut être utilisé. L'idée est basée sur l'hypothèse que la dispersion entre deux

types de molécules (polaire et apolaire) est correctement traitée par les règles de combinaison (i.e. $k_{ij}=0$). Les données d'ELV de mélanges aident à mieux identifier la contribution due aux forces de dispersion. Ainsi, la contribution due à la polarité est indirectement retrouvée. Plusieurs auteurs^{15,33,34} ont repris cette idée lors du traitement de composés polaires.

Deux questions peuvent se poser vis-à-vis de l'application de cette idée. La première question concerne le choix du mélange clé. Les paramètres du second composé doivent avoir été bien déterminés et testés auparavant⁶. La qualité des données choisies peut également influencer la qualité des paramètres obtenus.

La seconde question est sur la façon de prendre en compte le mélange clé lors de l'ajustement. Rozmus et al.³³ ont ajouté un terme supplémentaire de pression de bulle (P_{bulle}) dans la fonction « objectif ». Le poids de ce terme est équivalent aux deux autres termes (P_{sat} et $\rho_{liq.sat}$). De Villiers et al.³⁴ ont fait augmenter progressivement le poids des données de mélanges sans donner d'expression explicite.

La démarche adoptée pour étudier les sulfures et les 1-mercaptans est présentée ici. Aucun terme n'est ajouté dans la fonction « objectif ». La valeur de $x_p m$ est fixée avant chaque régression. Les 3 paramètres de base sont déterminés par la minimisation de la fonction « objectif ». Le jeu de paramètres $\{m, \sigma, \varepsilon, x_p m\}$ ainsi obtenu est ensuite utilisé pour calculer la DAM sur les pressions de bulle du mélange clé choisi et les DAMs sur les données des corps purs (P_{sat} et $\rho_{liq.sat}$). Le jeu de paramètres retenu doit permettre de bien restituer à la fois les propriétés des corps purs et l'ELV du mélange clé. Cette démarche est schématisée dans la Figure 4-8.

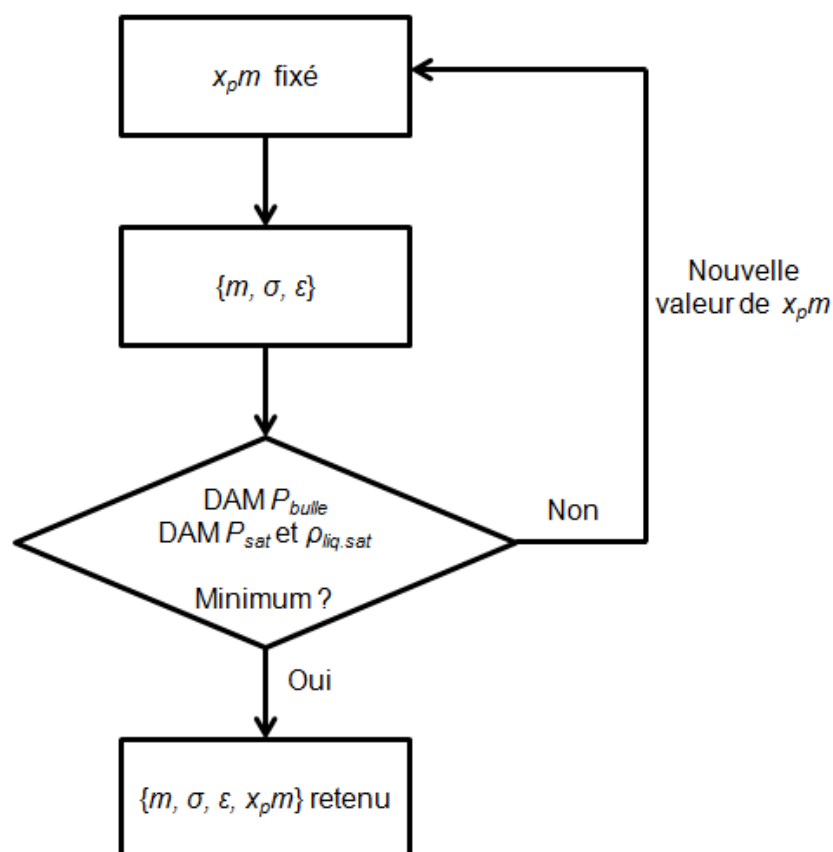


Figure 4-8. Organigramme adopté pour l'ajustement des paramètres de groupes

Les mélanges clés choisis et les informations correspondantes sont présentés dans le Tableau 4-7.

Tableau 4-7. Les mélanges clés inclus dans la base de régression

Groupe	Mélange clé	T [K]	Référence
S ₍₂₎ et S ₍₃₎	C2-S-C2 + nC4	317,6	Ce travail
SH	C3-SH + nC4	343,1	Gile et al. ³⁵

4.2.2. Base de validation

Le modèle et ses paramètres de groupes obtenus sont soumis à l'étape de validation. Les corps purs inclus dans la base de validation sont listés dans le Tableau 4-8. En plus des données de tensions de vapeur P_{sat} et de masses volumiques liquides $\rho_{liq.sat}$, nous avons introduit deux propriétés calorimétriques pour les sulfures et les 1-mercaptans : l'enthalpie de vaporisation h_{vapr} et la capacité calorifique liquide à saturation c_{sat} . En effet, Les calculs de la tension de vapeur et de la masse volumique à saturation nécessitent la dérivée de l'énergie libre d'Helmholtz par rapport à la densité $(\partial a / \partial \rho)$, tandis que le calcul des propriétés

calorimétriques nécessite la dérivée par rapport à la température ($\partial a/\partial T$). L'ajustement sur P_{sat} et $\rho_{liq.sat}$ ne permet pas d'évaluer la dérivée $\partial a/\partial T$ avec précision. Ainsi, les données d'enthalpies de vaporisation et de capacités calorifiques liquides à saturation sont prises dans la base de validation. Toutes ces données expérimentales proviennent de la base de données du NIST²⁸.

	Corps pur	P_{sat}		$\rho_{liq.sat}$		h_{vapr}		c_{sat}	
		Nb, pt,	T [K]	Nb, pt,	T [K]	Nb, pt,	T [K]	Nb, pt,	T [K]
Sulfure	C1-S-C1	--	--	--	--	5	275,8 – 310,5	11	200,0 – 300,0
	C1-S-C2	--	--	--	--	3	301,7 – 339,8	3	280,0 – 298,2
	C1-S-C3	--	--	--	--	3	328,1 – 368,7	4	298,2 – 320,0
	C1-S-C4	--	--	--	--	--	--	11	273,1 – 360,0
	C2-S-C2	--	--	--	--	4	298,1 – 365,2	22	200,1 – 316,1
	C2-S-C3	--	--	--	--	--	--	9	298,1 – 370,0
	C3-S-C3	--	--	--	--	--	--	4	298,1 – 320,0
	C4-S-C4	--	--	--	--	--	--	8	298,1 – 360,0
	C1-S-C5	10	321,2 – 349,7	--	--	--	--	--	--
	C2-S-C8	23	375,4 – 544,9	7	323,1 – 473,1	16	300,0 – 600,0	16	300,0 – 600,0
	C5-S-C5	12	345,7 – 381,6	--	--	--	--	--	--
	C6-S-C6	19	294,6 – 452,3	--	--	--	--	--	--
	C8-S-C8	21	335,2 – 550,0	--	--	11	400,0 – 600,0	--	--
1-Mercaptan	C3-SH	--	--	--	--	3	303,0 – 340,9	15	200,0 – 320,0
	C4-SH	--	--	--	--	3	330,6 – 371,6	15	200,0 – 320,0
	C5-SH	--	--	--	--	3	356,1 – 399,8	16	200,0 – 330,0
	C6-SH	--	--	--	--	--	--	20	200,0 – 370,0
	C7-SH	--	--	--	--	--	--	16	230,0 – 350,0

	C10-SH	4	283,0 – 367,1	--	--	--	--	16	247,9 – 370,0
	C12-SH	7	544,5 – 729,8	--	--	--	--	--	--
	<i>iC4-SH</i> ^a	16	315,3 – 398,3	--	--	3	321,3 – 361,6	18	200,0 – 350,0
	<i>iC5-SH</i> ^a	21	324,1 – 430,7	--	--	--	--	--	--
1-alcool	C11-OH	45	312,9 – 515,9	21	293,0 – 358,0	--	--	--	--
	C12-OH	117	300,0 – 549,6	74	293,1 – 598,1	--	--	--	--
	C13-OH	39	307,0 – 475,6	3	313,1 – 333,1	--	--	--	--
	C14-OH	69	312,3 – 585,3	23	293,1 – 573,0	--	--	--	--
	C15-OH	30	319,4 – 453,2	4	295,5 – 333,1	--	--	--	--
	C16-OH	80	327,9 – 598,2	32	321,1 – 573,0	--	--	--	--
	C18-OH	57	344,0 – 574,3	20	332,1 – 573,0	--	--	--	--

^a : *iC4-SH* : isobutanethiol (No. CAS 513-44-0); *iC5-SH* : isopentanethiol (No. CAS 541-31-1)

Outre la prédiction des propriétés de corps purs, la capacité prédictive de l'EdE GC-PC-SAFT est testée sur les calculs de l'ELV de mélanges et de l'enthalpie de mélange h^M . Le paramètre d'interaction binaire est fixé à zéro ($k_{ij} = 0$) pour toutes les prédictions. Les données d'ELV de mélanges binaires incluses dans la base de validation sont listées dans le Tableau 4-9. Les données d'ELV obtenues pour le système ternaire nC6 + C5-OH + C5-SH sont aussi utilisées. Le Tableau 4-10 présente les données d'enthalpies de mélange incluses dans la base de validation.

Tableau 4-9. Les données d'ELV de mélanges binaires incluses dans la base de validation

Composé 1	Composé 2	T [K]	Méthode expérimentale	x_1	Référence
C1-S-C1	nC3	293,9 – 312,8	<i>SynT</i>	0 – 1	Haimi et al. ³⁶
	nC4	317,4	<i>SynT</i>	0 – 1	Haimi et al. ³⁷
	<i>C2-OH</i> ^a	350,4	<i>SynT</i>	0 – 1	Sapei et al. ³⁸
C2-S-C2	nC4	343,1	<i>AnT</i>	0 – 1	Ce travail
	nC6	323,1 – 338,1	<i>AnP</i>	0 – 1	Sapei et al. ³⁹
	nC7	353,1 – 363,1	<i>AnP</i>	0 – 1	Sapei et al. ⁴⁰
	<i>C2-OH</i> ^a	343,1	<i>AnT</i>	0 – 1	Ce travail
	C3-OH	358,1	<i>AnP</i>	0 – 1	Sapei et al. ⁴¹
C3-SH	nC4	383,1	<i>SynT</i>	0 - 1	Giles et al. ³⁵
	nC6	323,1 – 373,1	<i>SynT</i>	0 – 0,20	Kilner et al. ⁴²
C4-SH	nC6	323,1 – 372,6	<i>SynT</i>	0 – 0,15	Kilner et al. ⁴²
C5-SH	C5-OH	372,7 – 392,7	<i>AnT</i>	0 – 1	Ce travail

^a : L'éthanol est traité comme un groupe entier.

Tableau 4-10. Les données d'enthalpies de mélange incluses dans la base de validation

Composé 1	Composé 2	T [K]	Référence
C1-S-C1	nC6	298,1	Ferhat-Hamida et al. ⁴³
	nC8		
	nC12		
	nC16		
C2-S-C2	nC6	298,1	Ferhat-Hamida et al. ⁴³
	nC8		
	nC12		
	nC16		
C3-S-C3	nC6	298,1	Ferhat-Hamida et al. ⁴³
	nC8		
	nC12		
	nC16		
	C3-OH	298,1	Letcher et Bricknell ⁴⁴
C4-S-C4	nC6	298,1	Ferhat-Hamida et al. ⁴³
	nC8		
	nC12		
	nC16		
C7-S-C7	nC6	298,1	Ferhat-Hamida et al. ⁴³
	nC7		
	nC8		
	nC10		
	nC12		
	nC16		
C3-SH	nC7	298,1	Letcher et Bricknell ⁴⁴
C4-SH		283,1 – 333,1	Allred et al. ⁴⁵

4.3. Résultats de régression

Les paramètres de groupes obtenus à partir de la base de régression sont listés dans le Tableau 4-11.

Tableau 4-11. Les paramètres de groupes obtenus dans ce travail

Groupe	m [-]	σ [Å]	ε/k_B [K]	κ^{AB} [-]	ε^{AB}/k_B [K]	$x_p m$ [-]
S ₍₂₎	0,47336	3,8354	550,36	--	--	1,0
S ₍₃₎	0,43232			--	--	
S ₍₄₎	0,41175			--	--	
S ₍₅₎	0,40977			--	--	
SH	1,09209	2,8840	361,18	--	--	0,8
OH	0,74356	2,8680	333,35	0,010915	2374,9	0,7 ^a

^a : Valeur obtenues par Al-Saifi et al.⁷

Les valeurs de m du groupe S sont plus grandes que celles du groupe O obtenues par Nguyen Huynh et al.⁴⁶. Ces dernières sont comprises entre 0,13 et 0,31. Ceci peut s'expliquer par le fait que la taille de l'atome S est plus grande que celle de l'atome O. La même tendance est observée entre le groupe SH et le groupe OH.

Pour le groupe S, le nombre de segments m a tendance à diminuer en fonction de la position du groupe S dans la chaîne. La même tendance a été aussi observée par Nguyen Huynh et al.⁴⁶ et Auger⁴⁷ pour les groupes C=O et O. En effet, la contribution du groupe à la molécule entière s'atténue lorsque la chaîne carbonée s'allonge.

Nous avons constaté des difficultés lors de l'ajustement de $x_p m$ pour les sulfures et les 1-mercaptans. L'augmentation de la valeur du paramètre $x_p m$, d'une part, dégrade les calculs des propriétés thermodynamiques des corps purs et d'autre part, améliore la présentation de l'ELV du mélange clé choisi. En appliquant la démarche présentée dans la Figure 4-8, nous avons essayé de réduire toutes les DAMs (corps purs et mélanges) à des valeurs inférieures à 5% et de favoriser la présentation de l'ELV du mélange clé.

Le jeu de paramètres du groupe OH est comparable à celui obtenu par Nguyen Huynh et al.¹⁵ : $\{m=0,8318, \sigma=2,8138, \varepsilon/k_B=222,88, \kappa^{AB}=0,0088 ; \varepsilon^{AB}/k_B=2143,29, x_p m=0,5\}$. La comparaison détaillée sera présentée plus tard.

Nous présenterons les résultats de régression sous forme graphique dans ce paragraphe. Tous les résultats numériques se trouvent dans l'Annexe D.1.

4.3.1. Sulfures

Les Figures 4-9 et 4-10 présentent les résultats de régression pour les sulfures (i.e. le groupe S). Nous observons que les DAMs sur les tensions de vapeur P_{sat} sont en général inférieures à 5%. La plupart des biais sont significativement plus proches de zéro que les DAMs. Cette constatation implique que la représentation des P_{sat} est plutôt homogène sur la totalité de la plage de T_r . En revanche, la sous-estimation des P_{sat} du C1-S-C1 et la surestimation des P_{sat} du C1-S-C4 sont observées. Les DAMs sur les masses volumiques liquides $\rho_{liq.sat}$ sont généralement inférieures à 2%. Toutefois, les biais montrent que les masses volumiques liquides sont plutôt sous-estimées par notre modèle.

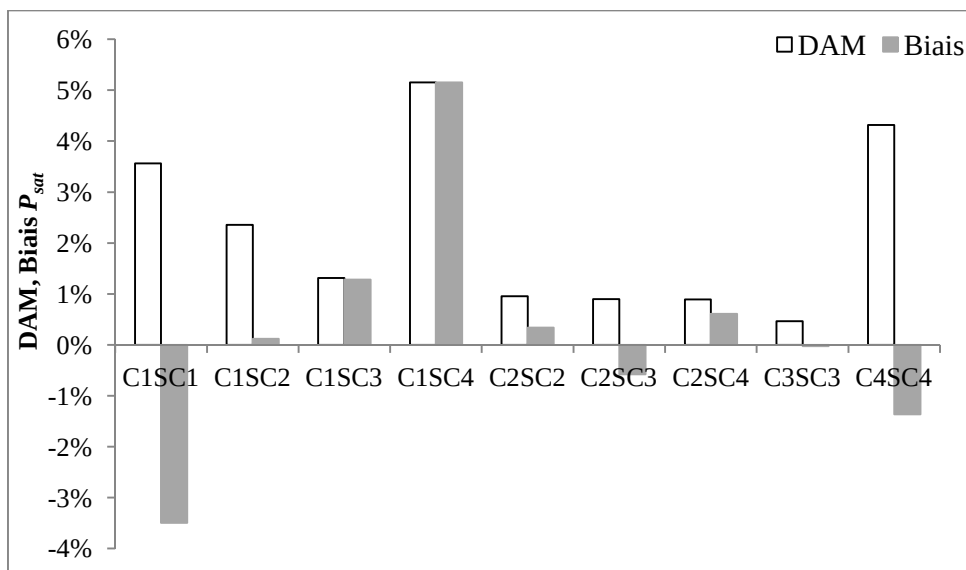


Figure 4-9. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des sulfures

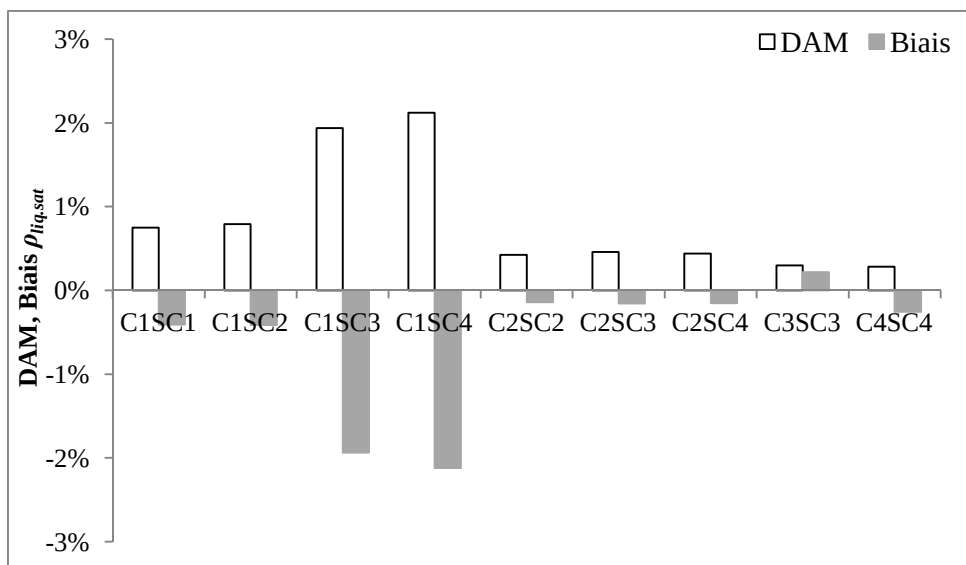


Figure 4-10. DAM et biais sur les masses volumiques liquides $\rho_{liq.sat}$ des sulfures

Le couplage de la MCG de Tihic et al.⁴⁸ et l'EdE sPC-SAFT⁴⁹ (dit « GC-sPC-SAFT », sans terme polaire) a été appliqué à la famille de sulfures. En revanche, Tihic et al.⁴⁸ ont fourni les paramètres du groupe S sans donner les résultats de régression. Ainsi, la comparaison avec notre modèle ne peut pas être effectuée.

4.3.2. 1-Mercaptans

Les Figures 4-11 et 4-12 présentent les résultats de régression pour les 1-mercaptans (i.e. le groupe SH). Nous observons que les DAMs sur les tensions de vapeur et des masses volumiques liquides sont globalement plus élevées par rapport à celles obtenues pour les sulfures. Les valeurs des biais aussi élevées indiquent que le modèle sous-estime ou surestime les deux propriétés sur presque toute la plage de T_r pour les corps purs inclus dans la base régression.

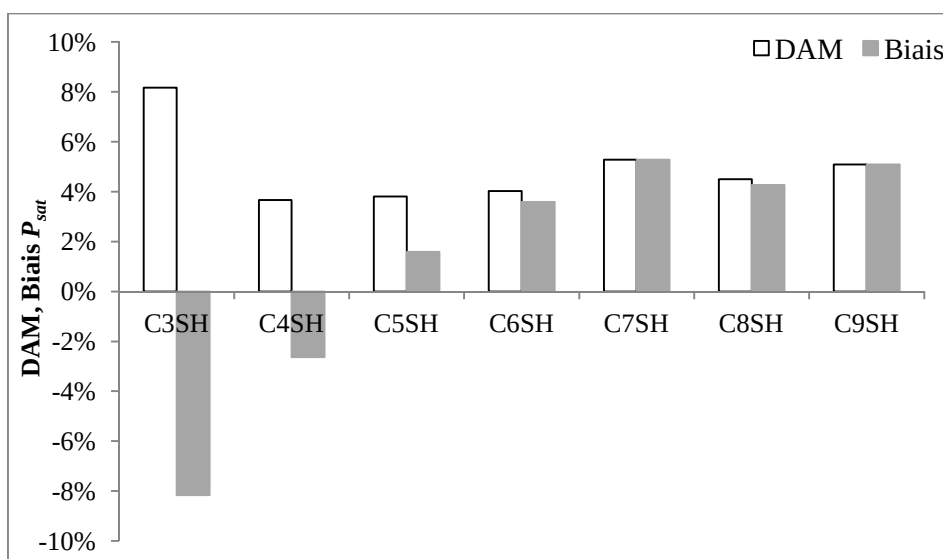


Figure 4-11. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-mercaptans

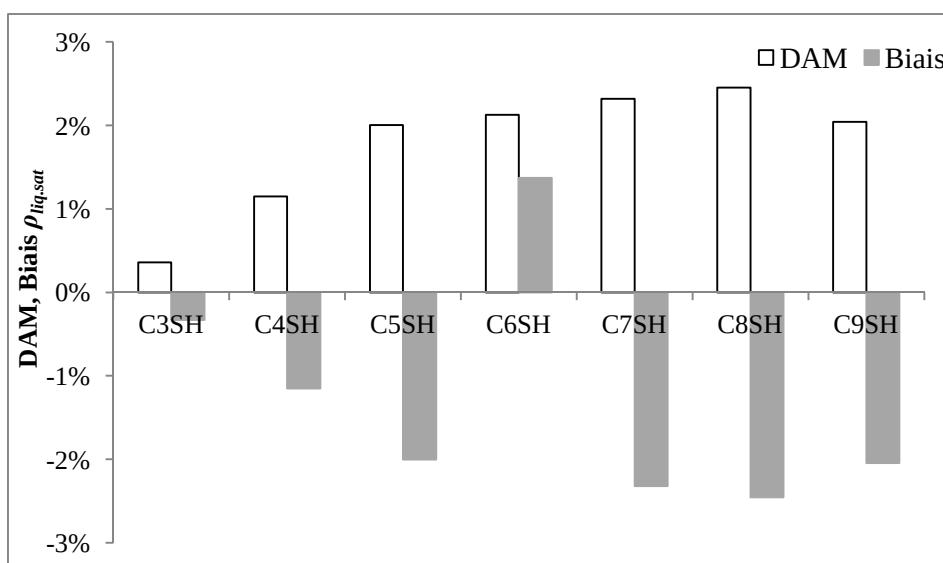


Figure 4-12. DAM et biais sur les masses volumiques liquides $\rho_{liq,sat}$ des 1-mercaptans

En effet, nous avons constaté plus de difficultés à ajuster le paramètre $x_p m$ que dans le cas de sulfures. Ainsi, l'ajustement a été refait sans le terme dipolaire (i.e. $x_p m = 0$). Le jeu de paramètres obtenu est $\{m=1,0706, \sigma=2,8660, \varepsilon/k_B=398,75\}$. Les DAMs sont réduites de moitié pour la plupart des corps purs (voir les Figures 4-13 et 4-14). En revanche, le mélange clé est moins bien présenté : la DAM sur les pressions de bulle P_{bulle} augmente de 5,2% à 7,4%.

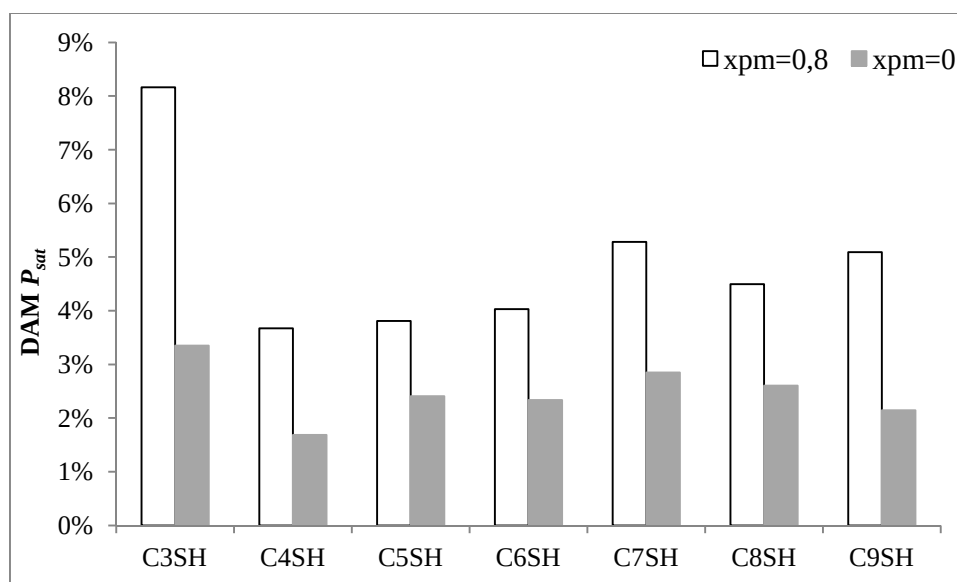


Figure 4-13. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-mercaptans avec ou sans le terme dipolaire

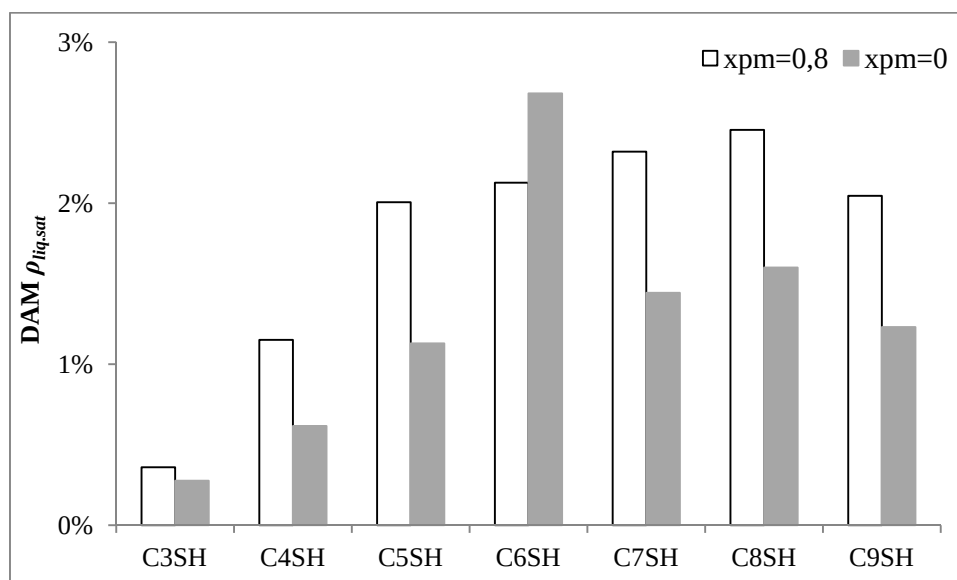


Figure 4-14. DAM sur les masses volumiques $\rho_{liq,sat}$ des 1-mercaptans avec ou sans le terme dipolaire

La présence du terme polaire permet de mieux prendre en considération les interactions entre les molécules de différents corps purs, et par conséquent de mieux présenter les propriétés de mélanges. La difficulté constatée lors de l'ajustement est probablement due aux simplifications proposées : le moment dipolaire et le nombre de segments polaires $x_p m$ constants pour toute la famille. Une solution éventuelle est de considérer le moment dipolaire comme paramètre ajustable. Nguyen Huynh et al.^{15,46} ont supposé que le moment dipolaire dépendait de la position du groupe polaire dans la chaîne carbonée, lors des traitements des esters et des aldéhydes. Toutefois, cette approche reste empirique et manque de signification physique.

Tihic et al.^{13,50} ont appliqué l'EdE GC-sPC-SAFT à la famille des 1-mercaptans. Noter que Tihic et al.^{13,50} ont inclus le 1-décane-thiol (C10-SH) dans la base de régression, tandis que nous l'incluons dans la base de validation. Ainsi, les résultats de calcul ne sont pas comparables. Le C10-SH est donc exclu de la comparaison.

La comparaison des résultats de régression est présentée dans les Figures 4-15 et 4-16. La performance de notre EdE GC-PC-SAFT est significativement meilleure que celle de l'EdE GC-sPC-SAFT, lors de la restitution des données de tensions de vapeur. Néanmoins, les données de masses volumiques liquides sont légèrement mieux présentées par l'EdE GC-sPC-SAFT.

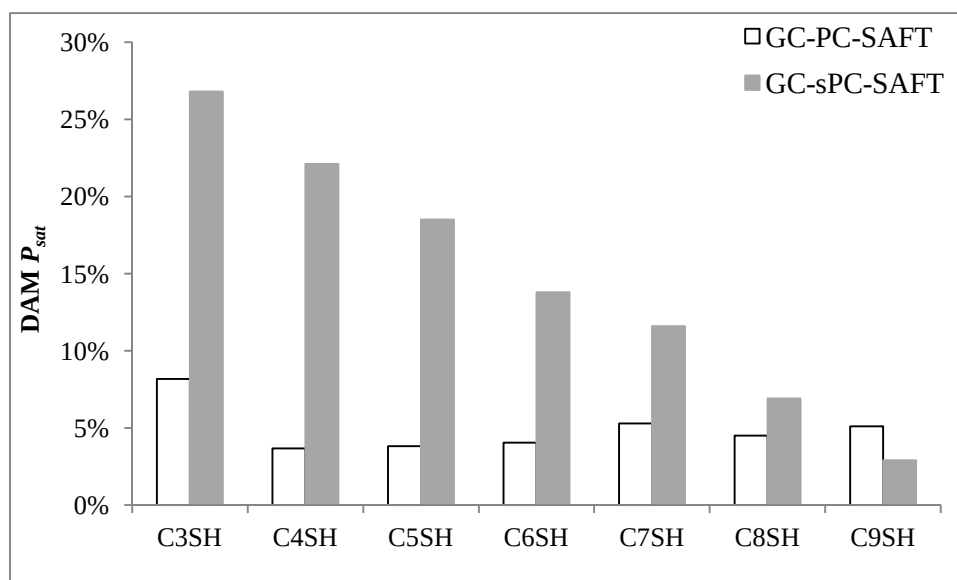


Figure 4-15. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-mercaptans. Régression effectuée dans ce travail et par Tihic et al.^{13,50}

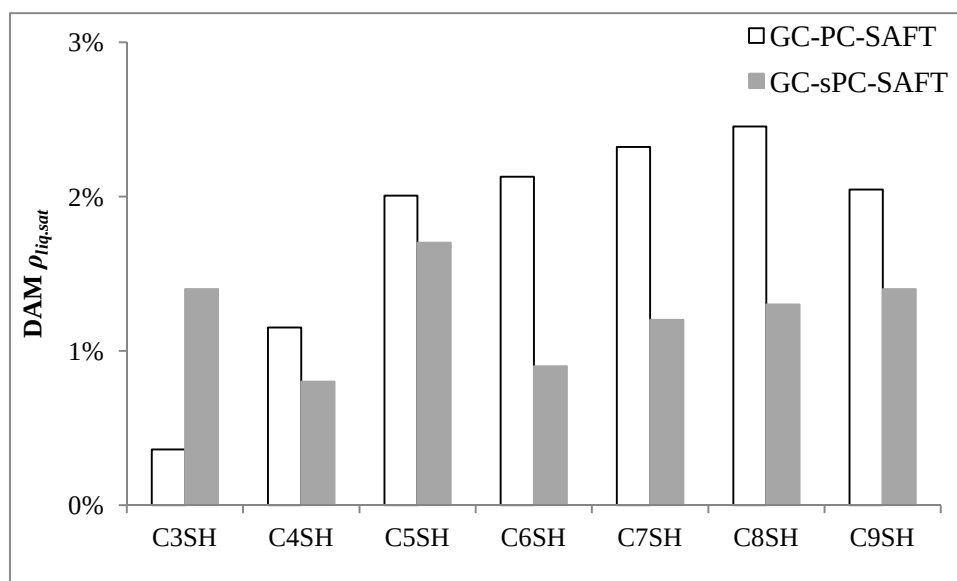


Figure 4-16. DAM sur les masses volumiques liquides $\rho_{liq.sat}$ des 1-mercaptans. Régression effectuée dans ce travail et par Tihic et al.^{13,50}

Outre les différences aux niveaux de la MCG et de la version de SAFT, nous indiquons une différence importante au niveau de la procédure d'ajustement. Tihic et al.⁴⁸ ont ajusté un jeu de paramètres pour chaque corps pur. Les paramètres de groupes ont été ensuite ajustés à partir des paramètres de corps purs. Ainsi, nous pouvons constater que les choix des jeux de paramètres des corps purs ont des influences directes sur les paramètres de groupes. Toutefois, la régression multiparamétrique engendre souvent plusieurs jeux de paramètres optimaux. Il se peut que les déviations des tensions de vapeur s'additionnent après deux étapes d'ajustement.

4.3.3. 1-Alcools

Les Figures 4-17 et 4-18 présentent les résultats de régression pour les 1-alcools (i.e. le groupe OH). Les DAMs sur les tensions de vapeur sont toutes inférieures à 5%, tandis que les DAMs sur les masses volumiques liquides sont inférieures à 3%.

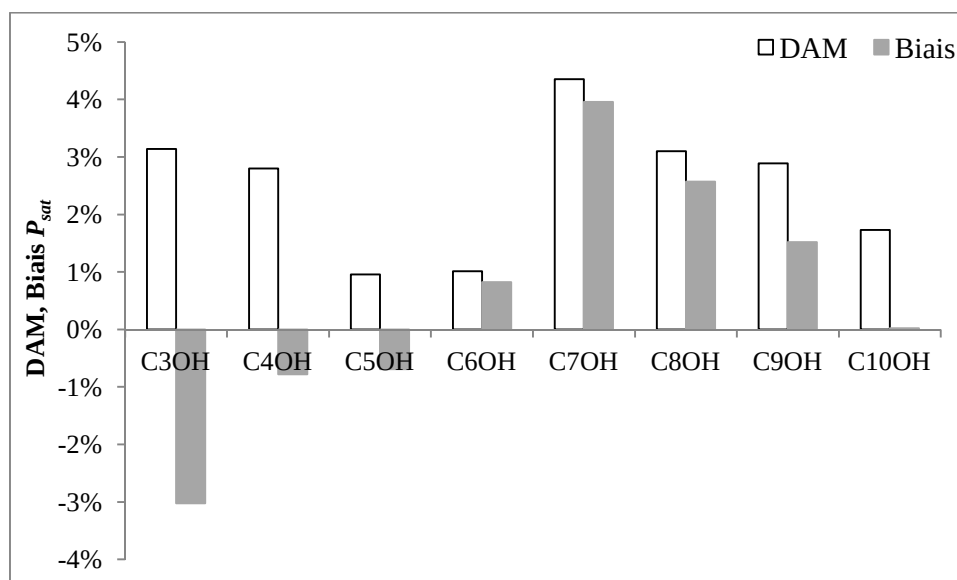


Figure 4-17. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools

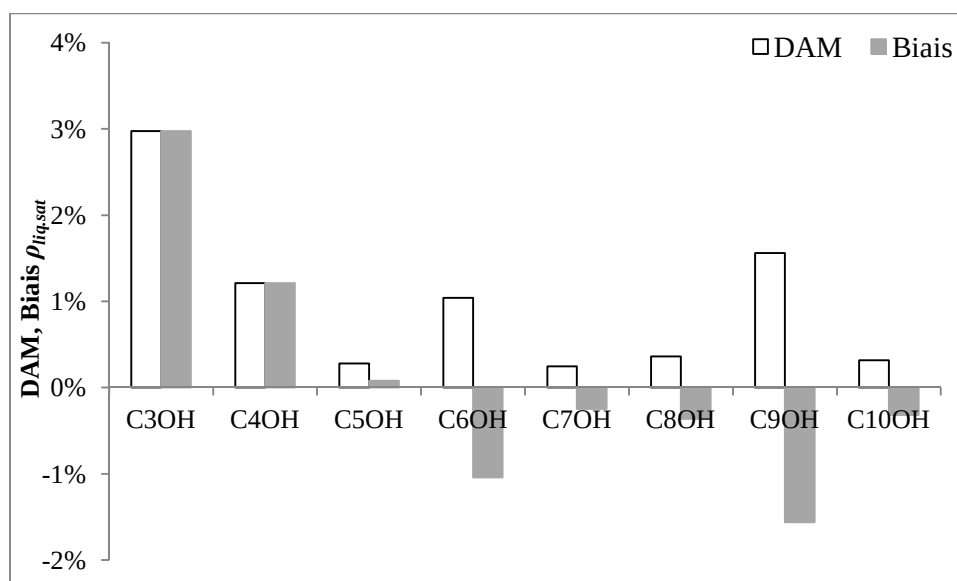


Figure 4-18. DAM et biais sur les masses volumiques liquides $\rho_{liq,sat}$ des 1-alcools

Nguyen Huynh et al.¹⁵ ont traité les 1-alcools par la MCG de Tamouza et al.² et l'EdE PC-SAFT. Les principales différences par rapport à notre traitement sont mentionnées dans le Tableau 4-12. Le modèle utilisé par Nguyen Huynh et al.¹⁵ est nommé « **GC-PC-SAFT-NH** » pour se différencier de notre EdE GC-PC-SAFT.

Tableau 4-12. Les différences principales entre le traitement des 1-alcools dans ce travail et celui de Nguyen Huynh et al.¹⁵

	GC-PC-SAFT	GC-PC-SAFT-NH ¹⁵
Corps purs inclus dans la base de régression	C3 – C10	C2 – C10
Domaine de température considéré pour les tensions de vapeur et les masses volumiques liquides	T_r comprise entre 0,5 et 0,9 pour toutes les deux propriétés	T_r généralement comprise entre 0,5 et 1,0 pour les tensions de vapeur T_r généralement comprise entre 0,4 et 0,8 pour les masses volumiques liquides
Schéma associatif	2B	3B
Terme dipolaire	Jog et Chapman ^{25,26}	Gubbins et Twu ^{51,52} (adapté à l'approche par segment)
Méthode numérique d'optimisation	Simplex ⁵³	Levenberg-Marquardt ⁵⁴

La comparaison des résultats de régression est présentée dans les Figures 4-19 et 4-20. Les données de tensions de vapeur sont restituées par les deux modèles de manière équivalente. En revanche, les données de masses volumiques liquides sont mieux corrélées par l'EdE GC-PC-SAFT.

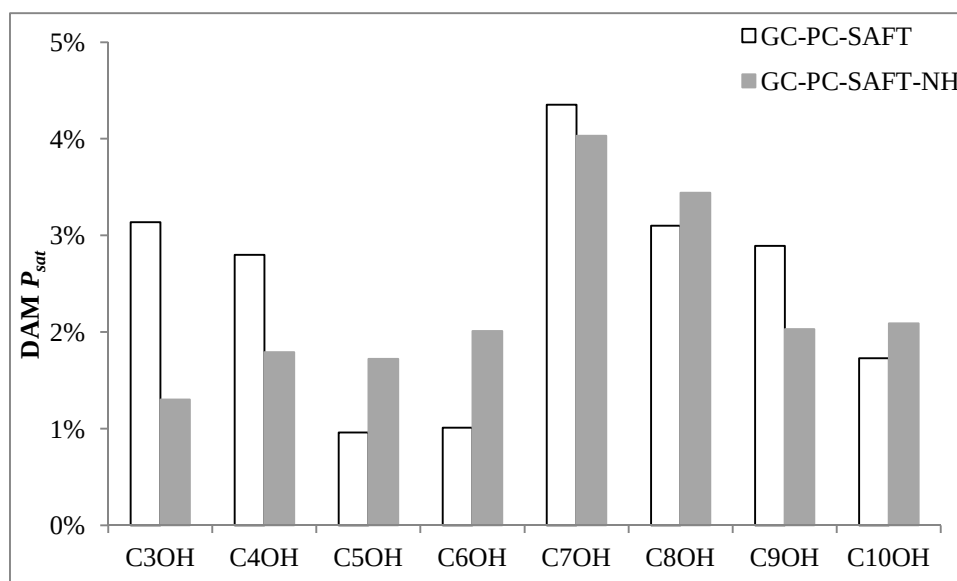


Figure 4-19. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools. Régression effectuée dans ce travail et par Nguyen Huynh et al.¹⁵

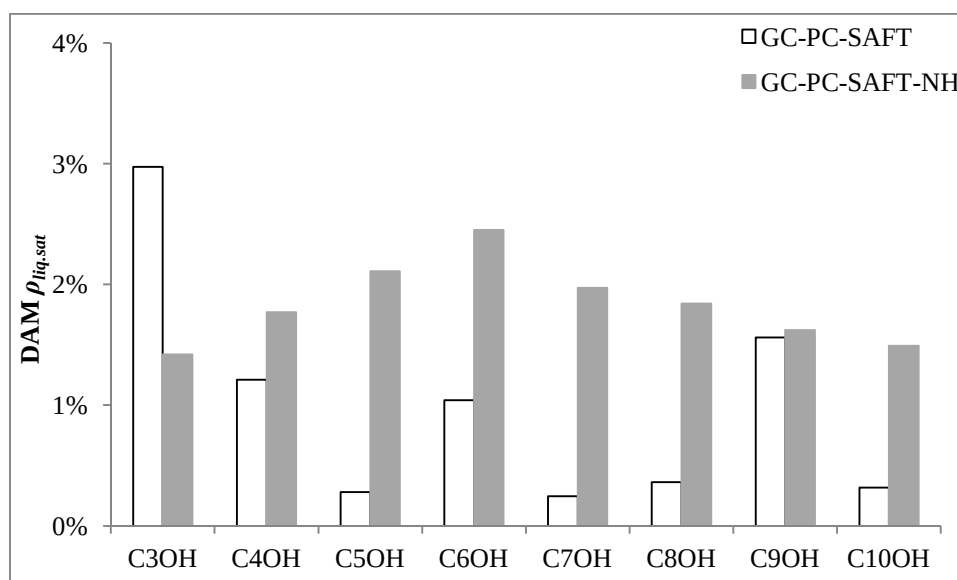


Figure 4-20. DAM sur les masses volumiques liquides $\rho_{liq,sat}$ des 1-alcools. Régression effectuée dans ce travail et par Nguyen Huynh et al.¹⁵

Nguyen Huynh et al.¹⁵ ont inclus l'éthanol dans la base de régression. En revanche, ils ont considérés son moment dipolaire (μ_{C2OH}) comme un paramètre ajustable afin de prendre en considération les interactions dipôle-dipôle induit non négligeables. En effet, Kraska et Gubbins⁵⁵ ont remarqué ce comportement pour le méthanol et l'éthanol. Nguyen Huynh et al.¹⁵ ont obtenu $\mu_{C2OH}=1,83$ D, qui est supérieur à la valeur fixée pour les autres 1-alcools (1,7 D). Malgré cette approche, les données de tensions de vapeur et de masses volumiques de l'éthanol pur sont moins bien corrélées que celles des autres 1-alcools, soit DAM $P_{sat} = 4,06\%$ et DAM $\rho_{liq,sat} = 4,11\%$. Ainsi, l'inclusion de l'éthanol dans la base de régression semble

discutable. Dans un article publié par la même équipe, Rozmus et al.³³ ont considéré l'éthanol comme un groupe entier pour étudier des mélanges de type amine + alcool par l'EdE GC-PC-SAFT-NH.

Outre la présence de l'éthanol dans la base de régression, les autres conditions listées dans le Tableau 4-12 peuvent avoir un impact non négligeable sur les résultats de régression. Nguyen Huynh⁵ a effectué une nouvelle régression des paramètres de leur modèle avec un schéma associatif 2B sans ajuster μ_{C2OH} . Les résultats de la régression sont moins bons par rapport à la régression originale. Il faut noter que la comparaison n'est toutefois pas convaincante, car ils ont fait évoluer deux conditions (schéma associatif et μ_{C2OH}).

4.4. Prédiction des propriétés de corps purs

La première étape de validation consiste à prédire les propriétés des corps purs inclus dans la base de validation (voir le Tableau 4-8) avec les paramètres de groupes obtenus. Les résultats de prédiction seront présentés sous forme graphique. Tous les résultats se trouvent dans l'Annexe D.2.

4.4.1. Sulfures

Pour les deux sulfures C1-S-C5 et C2-S-C8, les paramètres obtenus peuvent être directement utilisés. Les résultats de prédiction sont présentés dans la Figure 4-21. Nous observons que les paramètres du groupe S (aux positions 2 et 3) permettent de prédire des données de corps purs (P_{sat} et $\rho_{liq.sat}$) avec une précision comparable à celle obtenue à partir de la base de régression (DAM $P_{sat} < 5\%$ et DAM $\rho_{liq.sat} < 2\%$).

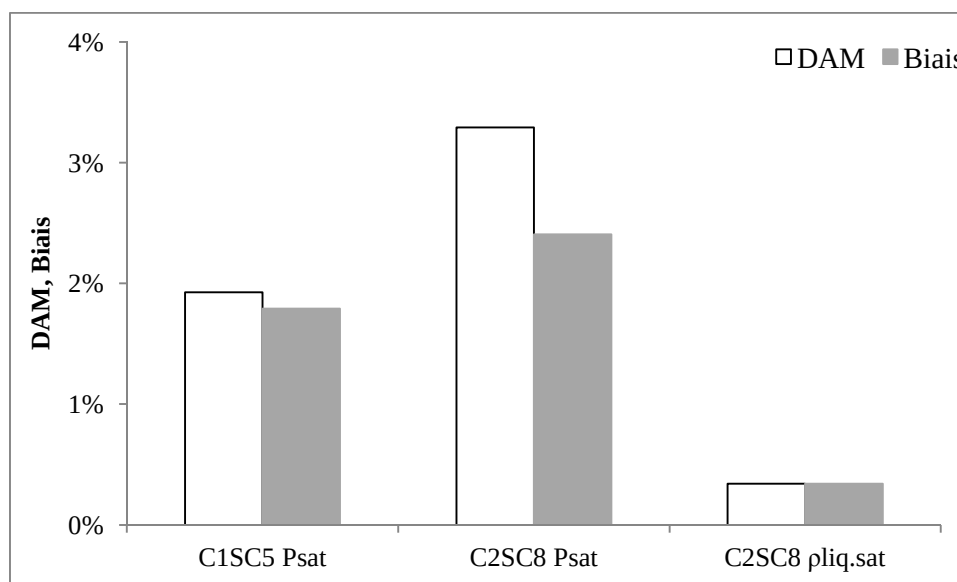


Figure 4-21. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} et des masses volumiques liquides $\rho_{liq.sat}$ des sulfures par prédiction

Pour les sulfures C5-S-C5, C6-S-C6 et C8-S-C8, le nombre de segment m doit varier en fonction de la position du groupe S. La variation du paramètre m ajusté en fonction de la position p du groupe S est présentée dans la Figure 4-22. Nous observons que le paramètre m a tendance à diminuer et tendre vers une valeur constante, lorsque la chaîne de carbones s'allonge. Il est donc raisonnable de proposer les deux approches suivantes :

1. Réutiliser le paramètre m du groupe S₍₅₎ pour les sulfures ayant des chaînes plus longues.
2. Estimer le paramètre m par extrapolation à partir d'une corrélation empirique.

En ce qui concerne la seconde approche, nous proposons l'expression suivante :

$$m = \frac{A}{p} + B \quad \text{Eq. 4-1}$$

où A et B sont déterminés en faisant la régression linéaire entre m et $1/p$. Nous obtenons $A=0,22236$ et $B=0,36046$ avec un coefficient de détermination R^2 de 0,981. Le nombre de segments tend vers la constante B lorsque la longueur de la chaîne tend vers l'infini.

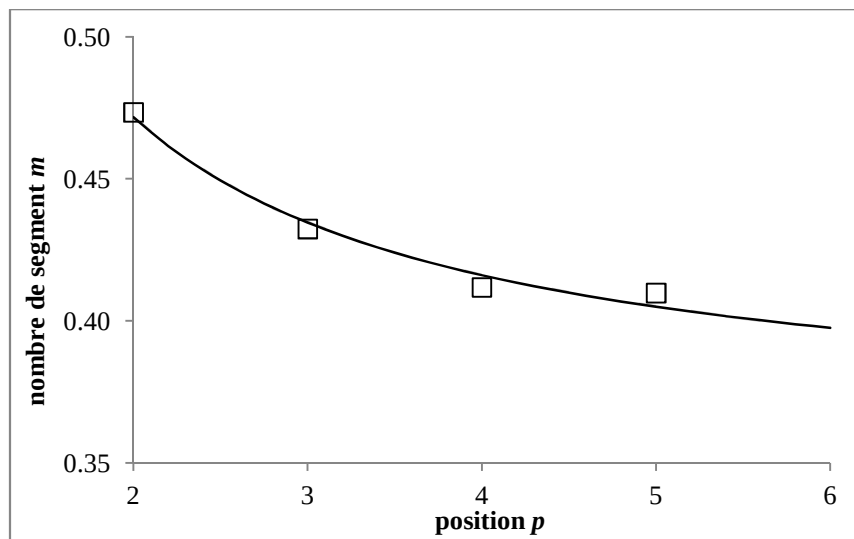


Figure 4-22. Variation du nombre de segments m en fonction de la position p du groupe S. ($\square$) paramètre ajusté ; (—) corrélation empirique Eq. 4-1.

Les deux approches sont comparées en prédisant les tensions de vapeur des C5-S-C5, C6-S-C6 et C8-S-C8. Les résultats de prédiction sont présentés dans la Figure 4-23. L'approche 2 permet de mieux prédire les tensions de vapeur de tous les 3 sulfures. Cette observation confirme la tendance descendante du paramètre m . La précision de prédiction est améliorée par une simple extrapolation. Ainsi, l'approche 2 est retenue par la suite.

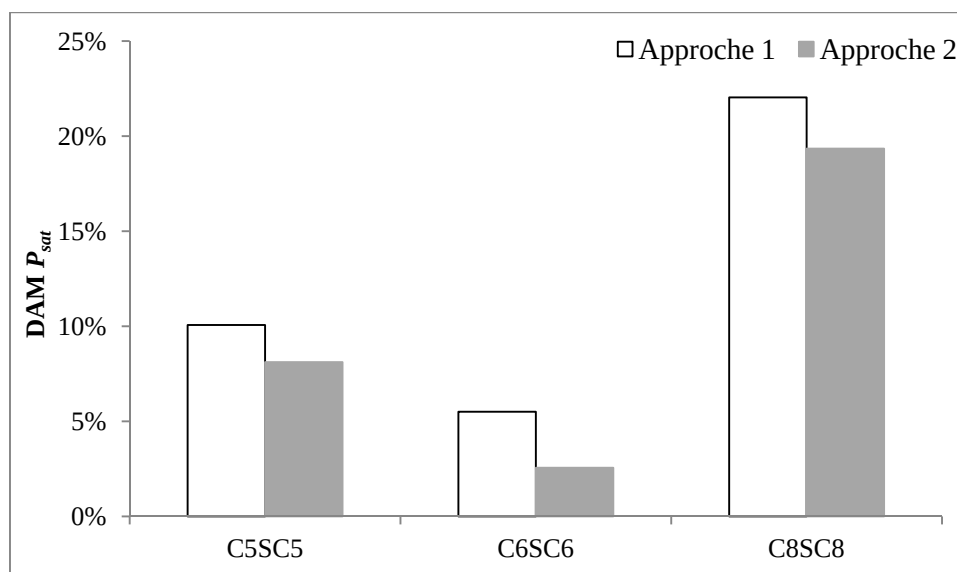


Figure 4-23. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des sulfures par prédiction

Comparées aux DAM sur les tensions de vapeur des C1-S-C5 et C2-S-C8, celles sur ces 3 sulfures sont plus élevées quel que soit l'approche considérée pour estimer le paramètre m . Il est important de noter que la plupart des données de tensions de vapeur des C5-S-C5, C6-S-C6 et C8-S-C8 sont inférieures à 1000 Pa, voire de l'ordre de quelques Pa. Cette gamme de pression ($P < 1000$ Pa) pose plus de difficulté lors des étapes de régression et prédiction, étant données les faibles valeurs absolues. En effet, seuls les écarts relatifs sont considérés dans la régression et la prédiction. Un faible écart absolu peut engendrer un écart relatif élevé lorsque la valeur de la pression est faible. La restitution des données expérimentales sont globalement satisfaisante, car les écarts absolus sont aussi faibles (voir la Figure 4-24).

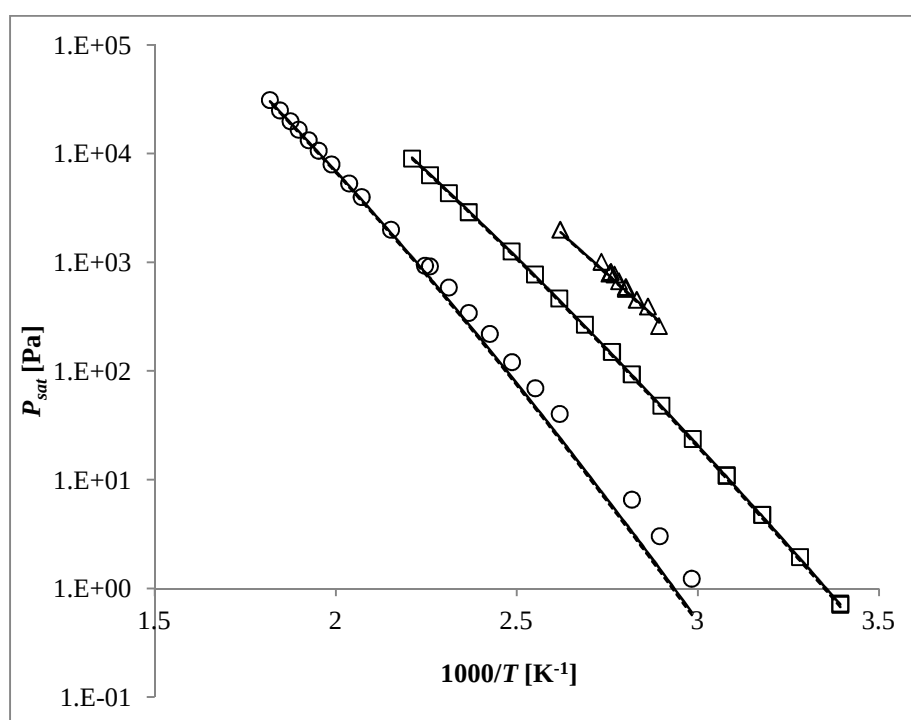


Figure 4-24. Représentation des tensions de vapeur P_{sat} des sulfures par prédiction. (Δ) C5-S-C5 ; ($\square$) C6-S-C6 ; ($\circ$) C8-S-C8 ; (- - -) GC-PC-SAFT avec l'approche 1 ; (—) GC-PC-SAFT avec l'approche 2.

Les données des enthalpies de vaporisation h_{vap} sont prédites avec les paramètres de groupes ajustés. Les résultats de prédiction sont présentés dans la Figure 4-25. Les DAMs sur les enthalpies de vaporisation sont toutes inférieures à 3%, et du même ordre de grandeur que celles concernant les tensions de vapeur et les masses volumiques liquides obtenues à partir de la base de régression. Les biais montrent que toutes les données des enthalpies de vaporisation sont légèrement surestimées par l'EdE GC-PC-SAFT. Quant au C8-S-C8, les résultats indiquent que l'approche 2 pour estimer le paramètre m semble meilleure (la DAM de 1,5% à 1,1%).

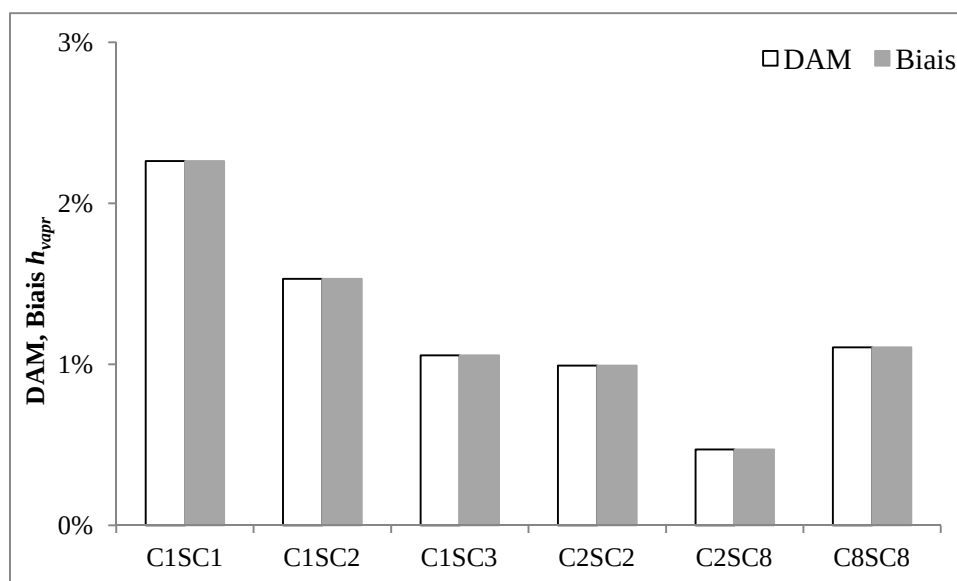


Figure 4-25. DAM et biais sur les enthalpies de vaporisation h_{vap} des sulfures par prédiction

Le calcul d'enthalpie permet de tester non seulement les paramètres de groupes obtenus, mais aussi la capacité de l'EdE GC-PC-SAFT à prédire les propriétés dérivées en fonction de la température.

Pour encore poursuivre le test, nous avons prédits des données de capacité calorifique liquide à saturation c_{sat} . En plus de la dérivée du 1^{er} ordre ($\partial a/\partial \rho$ et $\partial a/\partial T$), le calcul de capacité calorifique nécessite de faire la dérivée du 2^{ème} ordre ($\partial^2 a/\partial \rho^2$, $\partial^2 a/\partial T^2$ et $\partial^2 a/\partial \rho \partial T$). La capacité calorifique des gaz parfaits c_p^{GP} est essentielle comme référence pour déduire c_{sat} . Elle est calculée à partir des corrélations empiriques fournies par Yaws ⁴. Les résultats de prédiction de c_{sat} sont présentés dans la Figure 4-26.

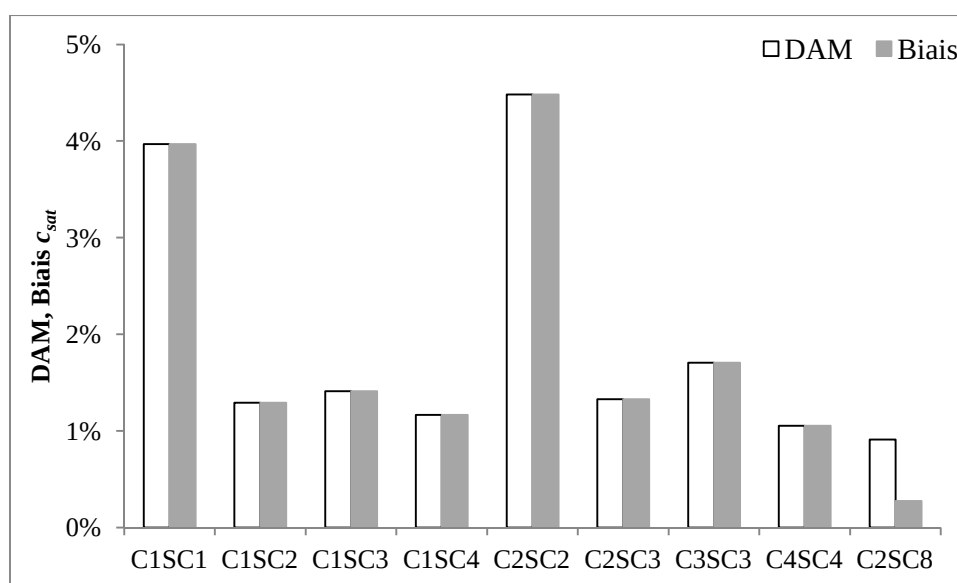


Figure 4-26. DAM et biais de c_{sat} sur les sulfures par prédiction

Les DAMs sont toutes inférieures à 5%. Elles sont comparables aux celles obtenues à partir de la base de régression. Une surestimation des données par GC-PC-SAFT est également observée, comme dans le cas de la prédiction des enthalpies de vaporisation.

4.4.2. 1-Mercaptans

Deux mercaptans ramifiés sont considérés dans la base de validation : isobutanethiol (iC4-SH) et isopentanethiol (iC5-SH). Les études sur ces molécules sont analogues avec le traitement du 2-méthyle-alcanes (voir le paragraphe 4.1.1). La méthodologie de décomposition est présentée dans la Figure 4-27. Les paramètres des groupes $\text{CH}_{3(2)}$ et CH sont issus du travail de Tamouza³.

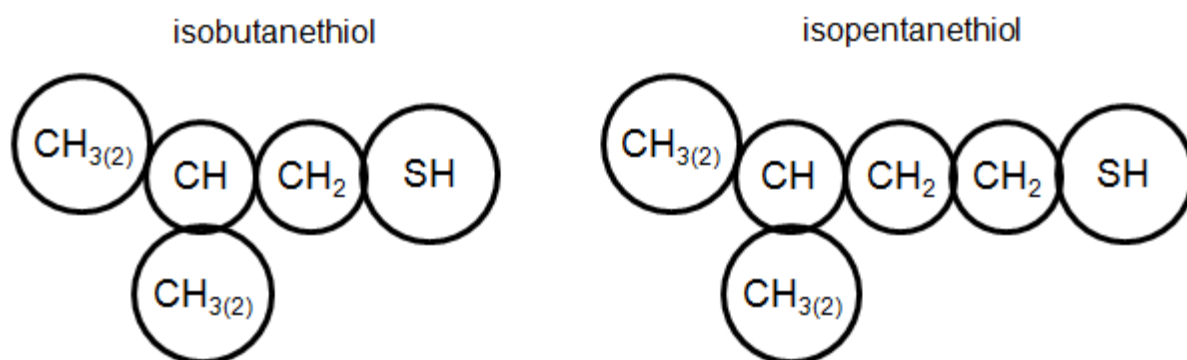


Figure 4-27. Méthodologie de décomposition des deux mercaptans ramifiés : iC4-SH et iC5-SH

Les résultats de prédiction de P_{sat} sont présentés dans les Figures 4-28 et 4-29. Les données des tensions de vapeur des 1-mercaptans ayant plus longues chaînes sont rares dans la littérature. Parmi les 4 données de tensions de vapeur du C10-SH, 3 données sont à très faibles pressions de l'ordre de 1 Pa. Notre prédiction par l'EdE GC-PC-SAFT est à 1 Pa de près, malgré la DAM relativement élevée. Les données des tensions de vapeur du C12-SH sont comprises entre $T_r = 0,75$ et 1. La DAM de 12% est somme toute raisonnable compte tenu du fait que la représentation des propriétés thermodynamiques proches du point critique par la famille SAFT est moins précise. Le lecteur est invité à consulter les travaux de Kiselev et Ely⁵⁶, Mi et al.⁵⁷ et Privat et al.⁵⁸ pour plus de détails.

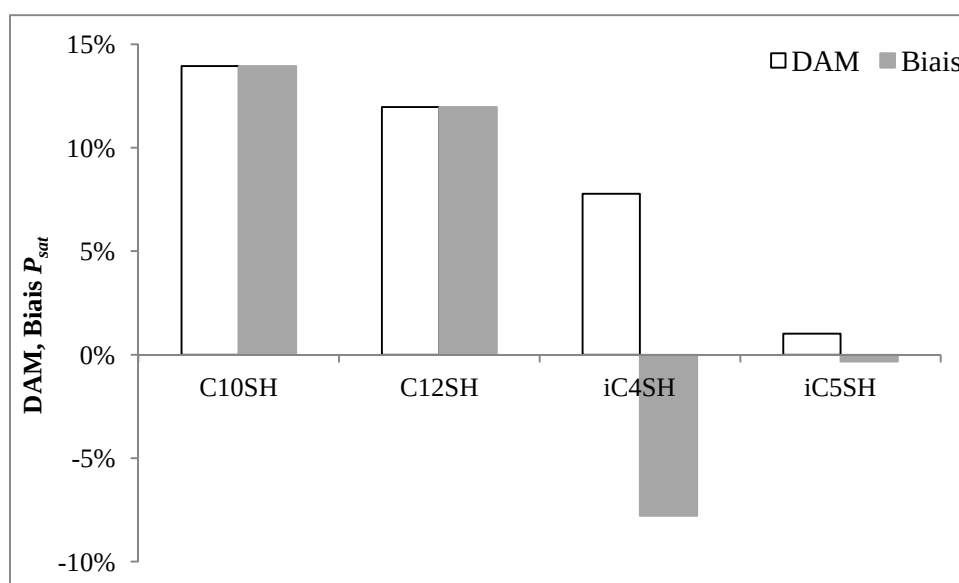


Figure 4-28. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-mercaptans par prédiction

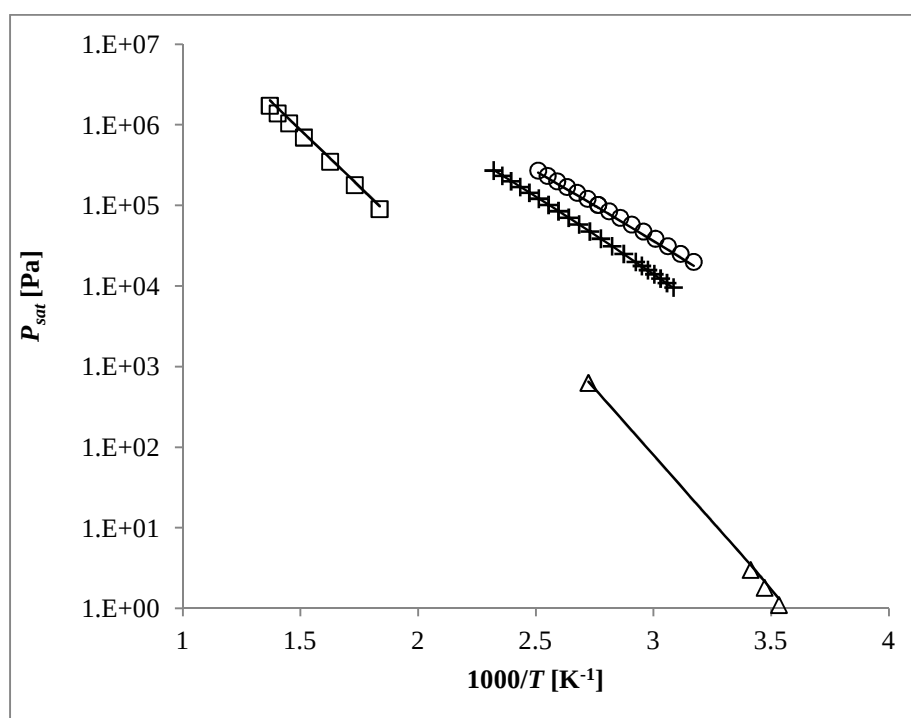


Figure 4-29. Représentation des tensions de vapeur P_{sat} des 1-mercaptans par prédiction. (Δ) C10-SH ; ($\square$) C12-SH ; ($\circ$) iC4-SH ; (+) iC5-SH ; (—) GC-PC-SAFT.

La prédiction des tensions de vapeur de l'iC5-SH est plus précise que celle de l'iC4-SH. Les groupes $\text{CH}_3(2)$ et SH sont plus éloignés dans l'iC5-SH que dans l'iC4-SH, par conséquent interagissent moins. La méthode de décomposition des 1-méthyle-alcanes est ainsi plus adaptée à l'iC5-SH. Cela peut probablement expliquer la meilleure prédiction des tensions de vapeur de l'iC5-SH.

Les résultats des prédictions des enthalpies de vaporisation et des capacités calorifiques liquides à saturation sont présentés dans les Figures 4-30 et 4-31. Les corrélations empirique de Yaws ⁴ sont utilisées pour déterminer c_p^{GP} . La plupart des DAMs sont inférieures à 5%. Toutefois, une surestimation des données par notre modèle est observée pour tous ces corps purs traités.

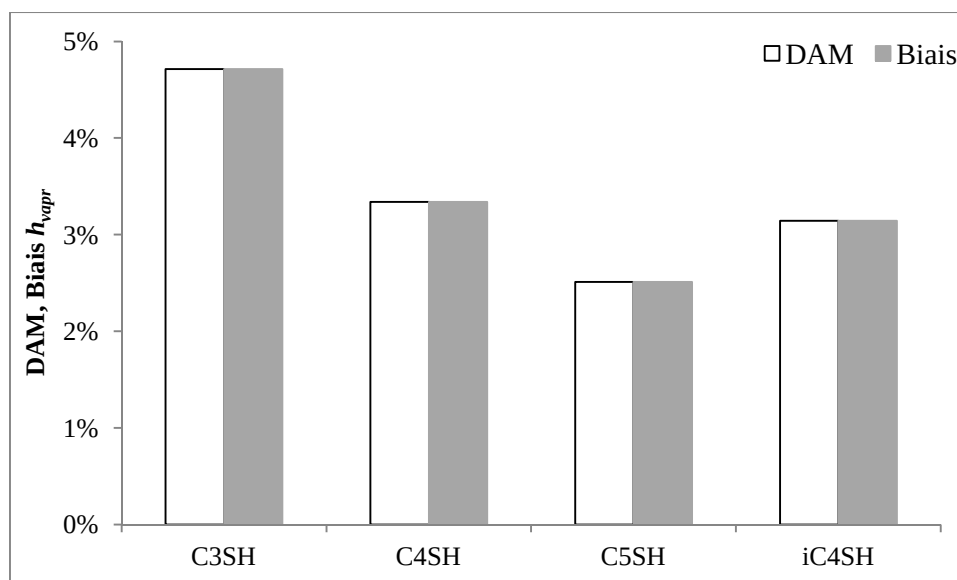


Figure 4-30. DAM et biais sur les enthalpies de vaporisation des 1-mercaptans par prédiction

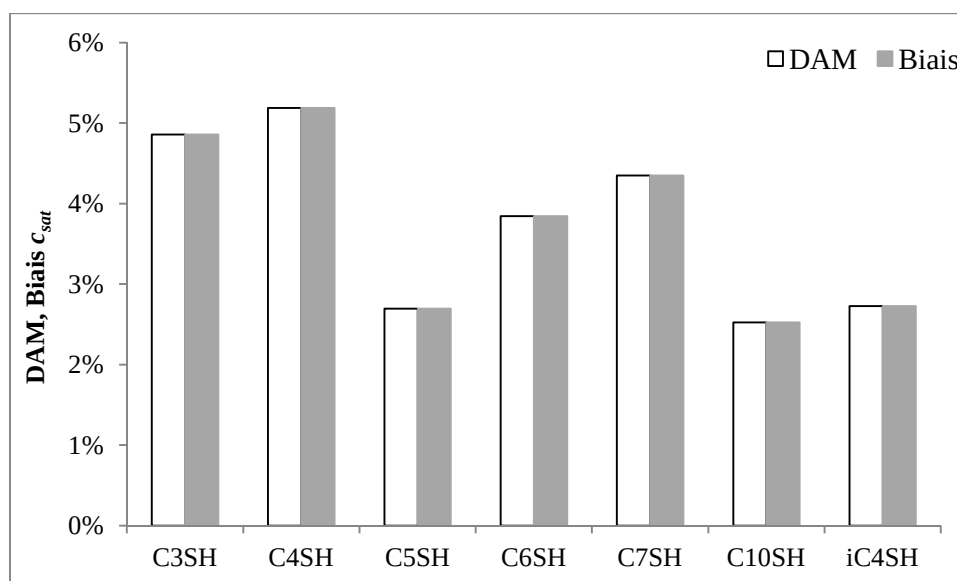


Figure 4-31. DAM et biais sur les capacités calorifiques liquides à saturation des 1-mercaptans par prédiction

4.4.3. 1-Alcools

Les prédictions des tensions de vapeur et des masses volumiques liquides ont été effectuées sur les 1-alcools inclus dans la base de validation. Les résultats sont présentés dans les Figures 4-32 et 4-33.

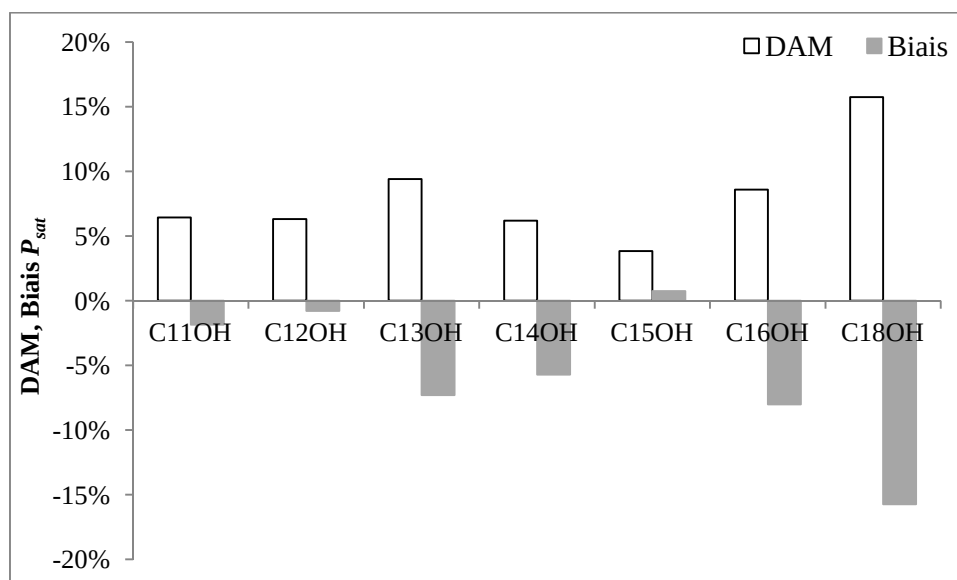


Figure 4-32. DAM et biais sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools par prédiction

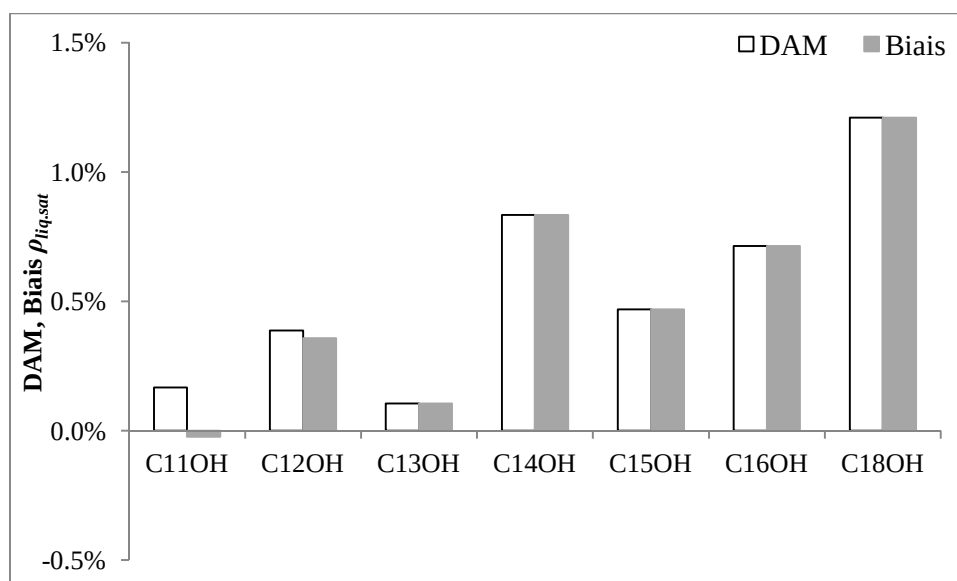


Figure 4-33. DAM et biais sur les masses volumiques liquides $\rho_{liq,sat}$ des 1-alcools par prédiction

Les données des masses volumiques liquides sont prédites avec des DAMs généralement inférieures à 1%. Les prédictions des tensions de vapeur montrent des déviations plus importantes que lors de régression. Les DAMs sont généralement comprises entre 5% et 10%. En revanche, les pressions prédites sont en général plus faibles que celles

utilisées pour l'ajustement. De nombreuses données sont de l'ordre de 1 Pa, voire 0,1 Pa. Nous constatons d'importantes déviations relatives dans cette gamme de pression, tandis que les écarts absolus restent faibles (voir la Figure 4-34).

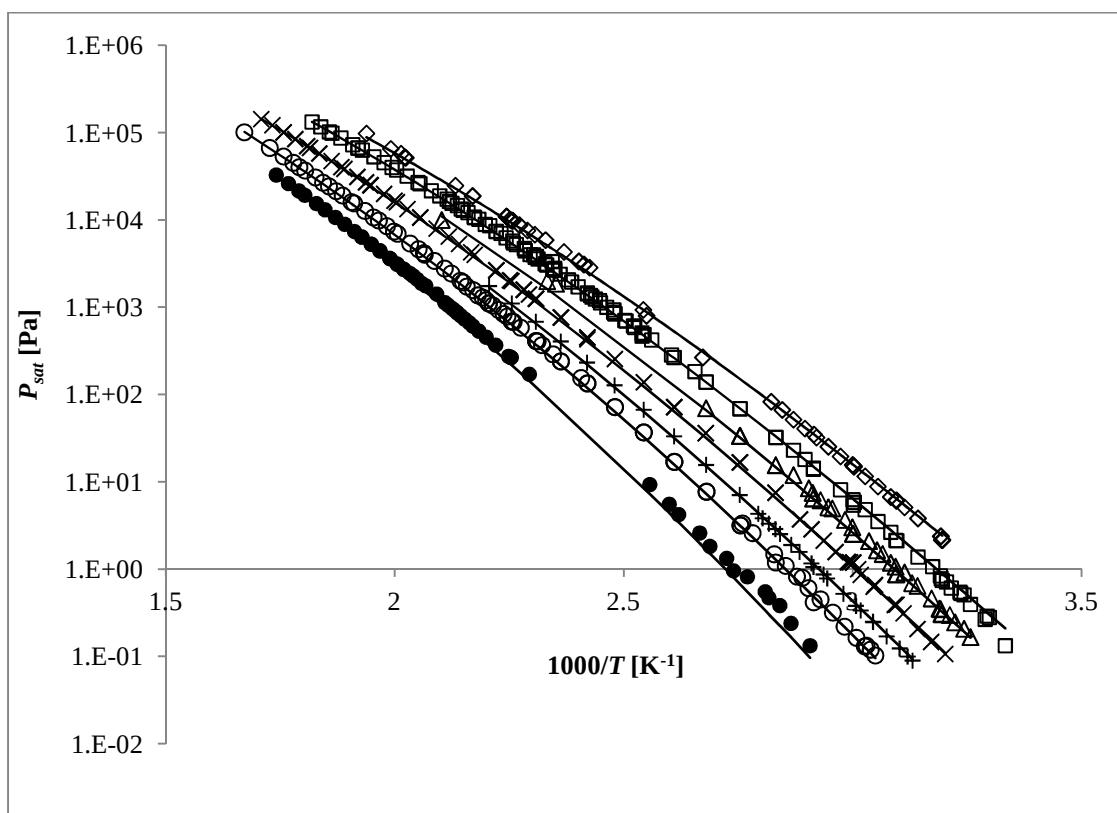


Figure 4-34. Représentation des tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools par prédiction. (◇) C11-OH ; (□) C12-OH ; (Δ) C13-OH ; (×) C14-OH ; (+) C15-OH ; (○) C16-OH ; (●) C18-OH ; (—) GC-PC-SAFT.

Nguyen Huynh et al.¹⁵ ont aussi testé leurs paramètres de leur modèle en faisant le même type de prédiction. Nous prenons les 4 1-alcools communément étudiés pour faire la comparaison. Les Figures 4-35 et 4-36 présentent la comparaison des résultats de prédiction. Les tensions de vapeur de 2 1-alcools parmi les 4 sont mieux prédites par notre EdE GC-PC-SAFT, tandis que l'EdE GC-PC-SAFT-NH donne de meilleures prédictions pour les 2 autres. Bien que l'EdE GC-PC-SAFT-NH prédise mieux les données des masses volumiques liquides de 3 1-alcools, les DAMs sont très proches entre elles. Toutes les DAMs sur les masses volumiques liquides sont inférieures à 1,5%. Ainsi, les deux modèles donnent globalement des performances comparables.

En plus du modèle utilisé, la DAM dépend aussi de la qualité des données choisies. La plage de température, le nombre de points et la répartition des points en fonction de la température peuvent plus ou moins influencer le résultat final.

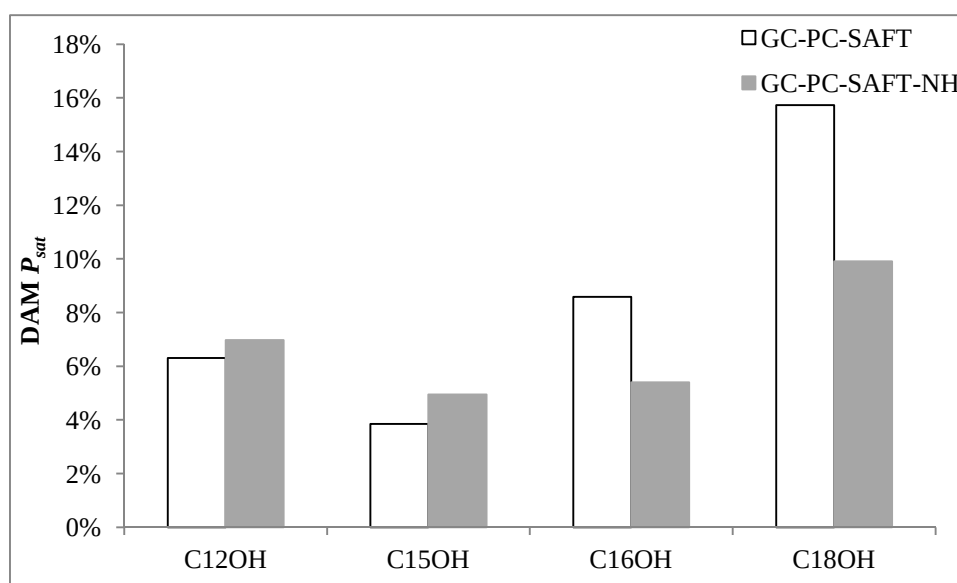


Figure 4-35. DAM sur les tensions de vapeur P_{sat} des 1-alcools. Prédiction effectuée dans ce travail et par Nguyen Huynh et al.¹⁵

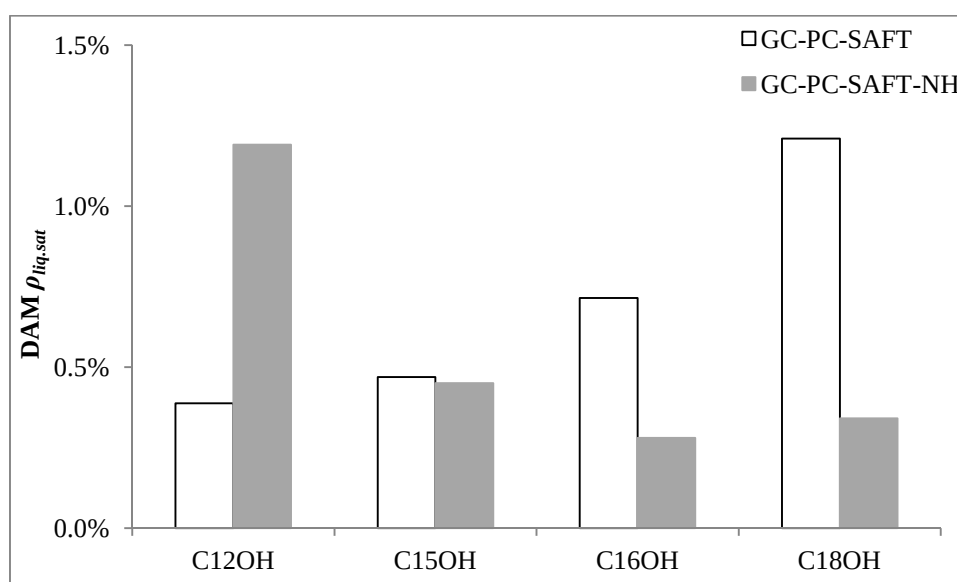


Figure 4-36. DAM sur les masses volumiques liquides $\rho_{liq,sat}$ des 1-alcools. Prédiction effectuée dans ce travail et par Nguyen Huynh et al.¹⁵

4.5. Prédiction des propriétés de mélanges

Les capacités prédictives du modèle sont testées pour des mélanges. Les systèmes binaires inclus dans la base de validation sont récapitulés dans le Tableau 4-9.

Pour tous les tests, nous n'avons pas utilisé de paramètre d'interaction binaire (i.e. $k_{ij} = 0$). L'approche symétrique ϕ - ϕ est choisie pour calculer les ELV des mélanges considérés.

Le modèle de coefficient d'activité prédictif UNIFAC original ¹ est largement utilisé dans l'industrie pour prédire les ELV de mélanges, en raison de la disponibilité des paramètres de groupes. Nous l'avons choisi pour comparer avec l'EdE GC-PC-SAFT. Un modèle de coefficient d'activité ne permet que de caractériser la phase liquide de mélanges. Lors du calcul des ELV, l'approche dissymétrique γ - ϕ doit être adoptée avec une EdE pour la phase vapeur. Afin de rendre la comparaison plus appropriée, une règle de mélanges « combinée » est retenue pour incorporer un modèle de coefficient d'activité au sein d'une EdE cubique (SRK ⁵⁹ dans ce travail) avec une approche symétrique ϕ - ϕ . Une présentation brève sur sera donnée par la suite.

Nous avons aussi comparé les capacités prédictives du modèle par rapport au calcul des enthalpies de mélange h^M .

Des données d'ELV du système ternaire nC6 + C5-OH + C5-SH ont aussi été mesurées. La modélisation de ce système ternaire sera présentée.

Suite à la comparaison entre l'EdE GC-PC-SAFT et l'EdE GC-PC-SAFT-NH pour les 1-alcools pur, nous allons étendre cette comparaison sur des systèmes binaires comprenant des 1-alcools.

Tous les résultats numériques se trouvent dans l'Annexe D.3.

4.5.1. Présentation de l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC

Nous commençons par présenter l'EdE cubique utilisée dans ce travail, EdE SRK ⁵⁹. Son expression est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} + \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad \text{Eq. 4-2}$$

où a et b sont respectivement le paramètre énergétique (fonction de T) et le covolume molaire. Pour un corps pur, le paramètre b est directement déduit des coordonnées critiques :

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Eq. 4-3}$$

La détermination du paramètre a est plus complexe :

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad \text{Eq. 4-4}$$

où a_c est déduit des coordonnées critiques (Eq. 4-5) et $\alpha(T)$ est la fonction alpha.

$$a_c = 0,42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad \text{Eq. 4-5}$$

La fonction alpha de Mathias et Copeman⁶⁰ (Eq. 4-6, pour $T_r < 1$) est utilisée dans ce travail. Elle s'adapte mieux aux composés polaires et/ou associatifs que la forme généralisée suggérée par Soave⁵⁹. En revanche, les 3 paramètres (c_i) doit être ajustés sur des données de tensions de vapeur.

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2 \quad \text{Eq. 4-6}$$

Pour représenter un mélange, des règles de mélanges doivent être appliquées aux paramètres a et b . L'objectif consiste à recalculer les paramètres a et b en considérant l'interaction des différents composés. Les règles de mélanges de van der Waals (dites « classiques ») sont souvent utilisées :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{Eq. 4-7}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad \text{Eq. 4-8}$$

a_{ij} est exprimé par :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{Eq. 4-9}$$

Cependant, les règles de mélanges classiques ne permettent pas de bien traiter des corps polaires et/ou associatifs. Des règles de mélanges dites « combinées » ont été développés afin d'améliorer la performance des EdEs cubiques. Le point de départ est l'égalité des enthalpies libres d'excès (g^E) calculés par une EdE et par un modèle de coefficient d'activité à la pression de référence (P_{ref}) :

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{P_{ref}}^{EdE} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{P_{ref}}^{modèle} \quad \text{Eq. 4-10}$$

L'exposant *modèle* est référé au modèle de coefficient d'activité. La pression de référence peut être la pression infinie (ex. Huron et Vidal ⁶¹) ou la pression nulle (ex. « Modified Huron-Vidal 1st and 2nd order approximation » (MHV1 et MHV2) par Michelsen et Dahl ^{62,63}).

Michelsen ⁶² a proposé la relation suivante :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_P^{modèle} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b}\right) + q(\alpha) - \sum_i x_i q(\alpha_i) \quad Eq. 4-11$$

avec

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad Eq. 4-12$$

La fonction $q(\alpha)$ est liée à la fugacité sous la pression nulle. Une expression du premier ordre a été d'abord suggérée par Michelsen ⁶² pour la fonction $q(\alpha)$. Elle conduit à la règle de mélanges MHV1. L'expression de la fonction $q(\alpha)$ a été ensuite étendue au second ordre par Dahl et Michelsen ⁶³. La règle de mélanges MHV2 a été ainsi obtenue à partir de l'Eq. 4-11 :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)^{modèle} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b}\right) + q_1 \left(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i\right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2\right) \quad Eq. 4-13$$

où $q_1 = -0,478$ et $q_2 = -0,0047$ pour l'EdE SRK ⁵⁹. Le terme de l'enthalpie libre d'excès est déterminé par le modèle de coefficient d'activité choisi. Le covolume b est calculé par la règle de mélanges classique (Eq. 4-8). La résolution de l'Eq. 4-13 permet d'obtenir α , par conséquence le paramètre énergétique a .

En pratique, un modèle de coefficient d'activité quelconque peut être combiné avec une EdE cubique à l'aide de la règle de mélanges MHV2. L'EdE cubique devient prédictive **pour les mélanges**, à condition que le modèle de coefficient d'activité soit prédictif. Dahl et Michelsen ⁶³ ont combiné l'EdE SRK ⁵⁹ et le modèle UNIFAC de Larsen ⁶⁴ (dont les paramètres d'interaction dépendent de la températures) pour étudier des mélanges de composés oxygénés.

Dans ce travail, nous avons choisi le modèle UNIFAC original (proposé par Fredenslund et al. ¹) en raison de la disponibilité des paramètres de groupes pour les mélanges d'intérêt. Nous allons brièvement présenter ce modèle par la suite.

Le principe du modèle UNIFAC est identique à celui du modèle UNiversal QUAsi Chemical (UNIQUAC) (proposé par Abrams et Prausnitz ⁶⁵). Pour le modèle UNIQUAC,

chaque molécule est décomposée en segments définis par des paramètres de volume r_i et de surface q_i . Les interactions moléculaires sont de nature énergétique et configurationnelle. Les interactions de nature énergétique dépendent de la surface externe des molécules (paramètre de surface q_i) et sont fonctions de la température. Les interactions de nature configurationnelle sont athermiques. Ainsi, le logarithme du coefficient d'activité (ou l'enthalpie d'excès libre) s'exprime par la somme des deux contributions :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} \quad \text{Eq. 4-14}$$

Les deux termes prennent en compte respectivement les différences de taille et de forme (terme combinatoire) et les différences énergétiques (terme résiduel) entre molécules.

L'expression du terme combinatoire, de nature entropique est :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad \text{Eq. 4-15}$$

avec :

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \text{Eq. 4-16}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \text{Eq. 4-17}$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{Eq. 4-18}$$

où Z est le facteur de coordination et égal à 10 (pour la phase liquide).

L'expression du terme résiduel, de nature énergétique est :

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad \text{Eq. 4-19}$$

où τ_{ij} est le paramètre d'interaction binaire. Noter que ce paramètre est asymétrique, i.e. $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$.

Ainsi, le modèle UNIQUAC nécessite deux paramètres représentatifs pour un constituant: les paramètres de volume et de surface r_i et q_i (i.e. volume et surface de van der Waals). Ils sont déterminés à partir des volumes et des surfaces des molécules (Bondi ⁶⁶). Deux paramètres binaires (τ_{ij} et τ_{ji}) sont nécessaires par système binaire. Ils doivent être évalués après ajustement à partir de données expérimentales.

A partir du modèle UNQUAC, Fredenslund et al.¹ ont proposé le modèle prédictif UNIFAC (original) basé sur le principe de contribution de groupes. L'expression du coefficient d'activité combinatoire du modèle UNIFAC original est identique à celle du modèle UNQUAC. Les paramètres des molécules (r_i et q_i) sont calculés à partir de ceux des groupes (R_k et Q_k) par addition :

$$r_i = \sum_k N_{k,i} R_k \quad \text{Eq. 4-20}$$

$$q_i = \sum_k N_{k,i} Q_k \quad \text{Eq. 4-21}$$

Fredenslund et al.¹ ont considéré des interactions entre des groupes au lieu des interactions entre les molécules, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes. L'expression du coefficient d'activité résiduel est :

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = \sum_k N_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad \text{Eq. 4-22}$$

où $N_{k,i}$ est le nombre du groupe k dans la molécule i , Γ_k est le coefficient d'activité du groupe k dans le mélange en question et $\Gamma_{k,i}$ est le coefficient d'activité du groupe k dans le corps pur i . Le coefficient d'activité Γ_k est calculé par :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad \text{Eq. 4-23}$$

où θ_m désigne la fraction de surface du groupe m :

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad \text{Eq. 4-24}$$

Elle est déduite de la fraction molaire du groupe m , X_m , par l'expression :

$$X_m = \frac{\sum_i x_i N_{m,i}}{\sum_i x_i \sum_k N_{k,i}} \quad \text{Eq. 4-25}$$

Le paramètre Ψ_{mn} dans l'Eq. 4-23 est en fonction de la température :

$$\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad \text{Eq. 4-26}$$

où a_{mn} est le paramètre d'interaction entre groupes m et n ($a_{mn} \neq a_{nm}$).

La méthodologie de décomposition des molécules par le modèle UNIFAC original est légèrement différente de celle présentée auparavant par notre EdE GC-PC-SAFT. Deux

catégories de groupes sont définies. Les groupes « principaux » (ex. CH_2 et CH_2S) correspondent aux interactions entre groupes. Ainsi, une paire de paramètres (a_{mn} et a_{nm}) est attribuée à deux groupes. Pour certains groupes principaux, des sous-groupes sont définis. Ils se différencient de leurs valeurs des paramètres R_k et Q_k . Par exemple, les sous-groupes CH_3 , CH_2 , CH et C sont définis pour le groupe principal CH_2 et les sous-groupes CH_3S , CH_2S et CHS sont définis pour le groupe principal CH_2S . La décomposition des molécules d'intérêt est résumée dans le Tableau 4-13.

Tableau 4-13. Décomposition des molécules d'intérêt par le modèle UNIFAC original

Familles chimiques	Groupes principaux constituants	Sous-groupes constituants
<i>n</i> -Alcane	CH_2	(CH_3 , CH_2)
Sulfure	CH_2 , CH_2S	(CH_3 , CH_2), (CH_3S , CH_2S)
1-Mercaptan	CH_2 , CH_3SH	(CH_3 , CH_2), (CH_2SH)
1-Alcool	CH_2 , OH	(CH_3 , CH_2), (OH)

Plusieurs variantes du modèle UNIFAC existent dans la littérature. Nous citons deux exemples souvent utilisés : UNIFAC de Larsen ⁶⁴ et de Dortmund (par Weidlich et Gmehling ⁶⁷). Deux différences principales par rapport à la version originale sont à souligner : l'expression du terme combinatoire et la dépendance de température pour le paramètre a_{mn} . Pour plus de détails sur les différentes versions du modèle UNIFAC, le lecteur est invité à consulter l'ouvrage de Kontogeorgis et Folas ⁶⁸.

Pour résumer, l'EdE SRK et le modèle UNIFAC original (en raison la disponibilité des paramètres de groupes) sont combinés à l'aide de la règle de mélanges MHV2. Cette EdE est nommée « SRK-MHV2-UNIFAC » dans ce travail. Les calculs sont effectués par le logiciel Simulis™ Thermodynamics ⁶⁹.

4.5.2. Les systèmes sulfure + *n*-alcane

Nous présenterons les DAMs sur les pressions de bulle (P_{bulle}) des mélanges, car de nombreuses données sont mesurées par la méthode SynT. Les compositions de vapeur sont calculées par une EdE plutôt que expérimentalement mesurées. Les informations sur les

prédictions des compositions de vapeur mesurées sont incluses dans l'Annexe D.3. Les résultats de prédiction sont présentés dans la Figure 4-37.

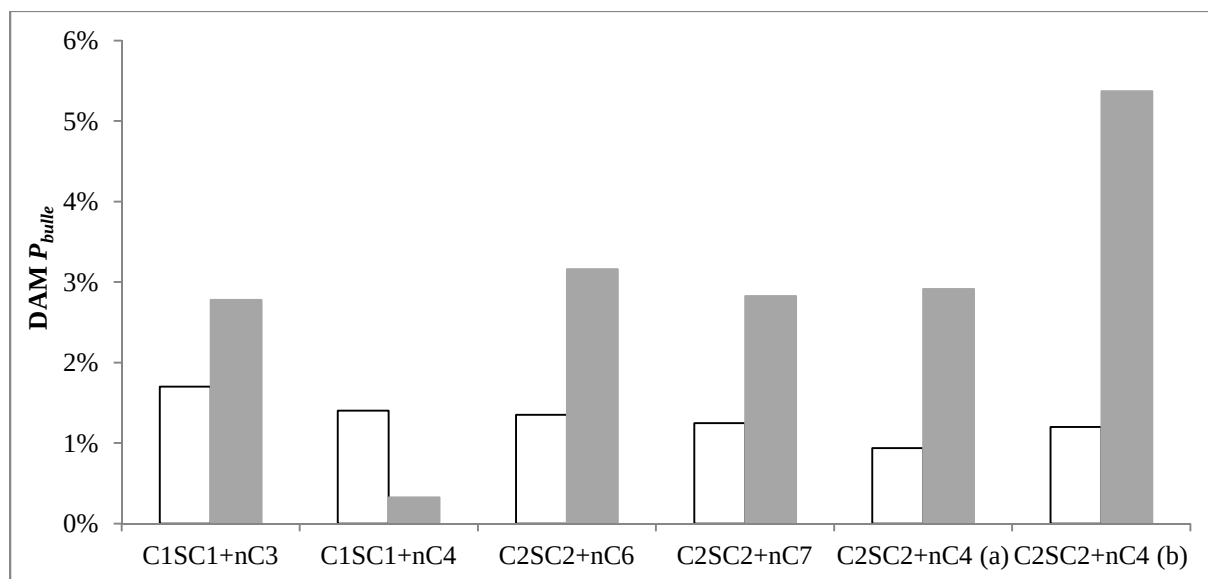


Figure 4-37. DAM sur les pressions de bulle P_{bulle} des systèmes sulfure + *n*-alcane. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT et l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC. (a) set de données inclus dans la base de validation ; (b) set de données inclus dans la base de régression comme « mélange clé ».

Nous constatons que la prédiction des pressions de bulle par l'EdE GC-PC-SAFT est précise avec des DAMs comprises entre 1% et 2%. Les DAMs sur les pressions de bulle obtenues par prédiction sont comparables avec celle obtenue par régression (à partir du mélange clé C2-S-C2 + nC4 à 316,62 K). Cette observation montre, d'une part, que les données expérimentales semblent cohérentes car bien prédites par notre modèle, et d'autre part, que la capacité prédictive de l'EdE GC-PC-SAFT est bien meilleure que celle du modèle SRK-MHV2-UNIFAC.

Les bons résultats obtenus sont dues au fait que notre modèle restitue assez fidèlement les interactions relativement simples entre les molécules de sulfures (dipolaires) et de *n*-alcane (apolaires). Dans nos calculs, nous avons considérés les interactions dispersives croisées. Ce résultat est du au fait que nous avons ajouté lors de la régression des paramètres un système binaire (C2-S-C2 + nC4 à 316,62 K) qui a permis de mieux ajuster les paramètres du modèle et de mieux prendre en compte la contribution due au terme polaire.

Comparé à l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC, l'EdE GC-PC-SAFT prédit mieux les pressions de bulle (les DAMs obtenues avec l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC sont de l'ordre de

3%). Nous faisons également la remarque que les paramètres du modèle UNIFAC¹ sont directement ajustés sur des données de mélanges.

Les Figures 4-38 et 4-39 présentent deux exemples de diagrammes de phases prédits par les deux modèles prédictifs. Avec l'EdE GC-PC-SAFT nous obtenons de meilleurs résultats surtout pour le système C2-S-C2 + nC7. Les pressions des azéotropes sont mieux prédites par l'EdE GC-PC-SAFT. La Figure 4-40 présente les volatilités relatives en fonction des compositions liquides. Les valeurs prédites par l'EdE GC-PC-SAFT sont inférieures ou proches des incertitudes expérimentales. Les compositions des azéotropes sont mieux restituées par notre modèle.

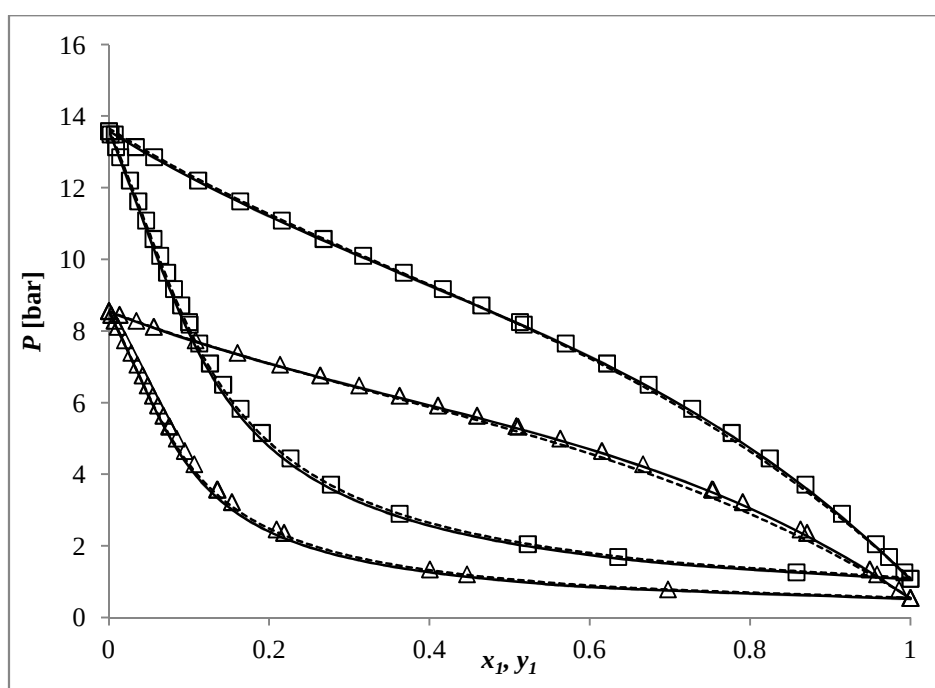


Figure 4-38. Equilibre Liquide-Vapeur du système C1-S-C1 (1) + nC3 (2). Données mesurées par Haimi et al.³⁶ (méthode SynT, y calculé par l'EdE SRK⁶⁰). (Δ) 293,94 K ; (□) 312,85 K ; (—) GC-PC-SAFT ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.

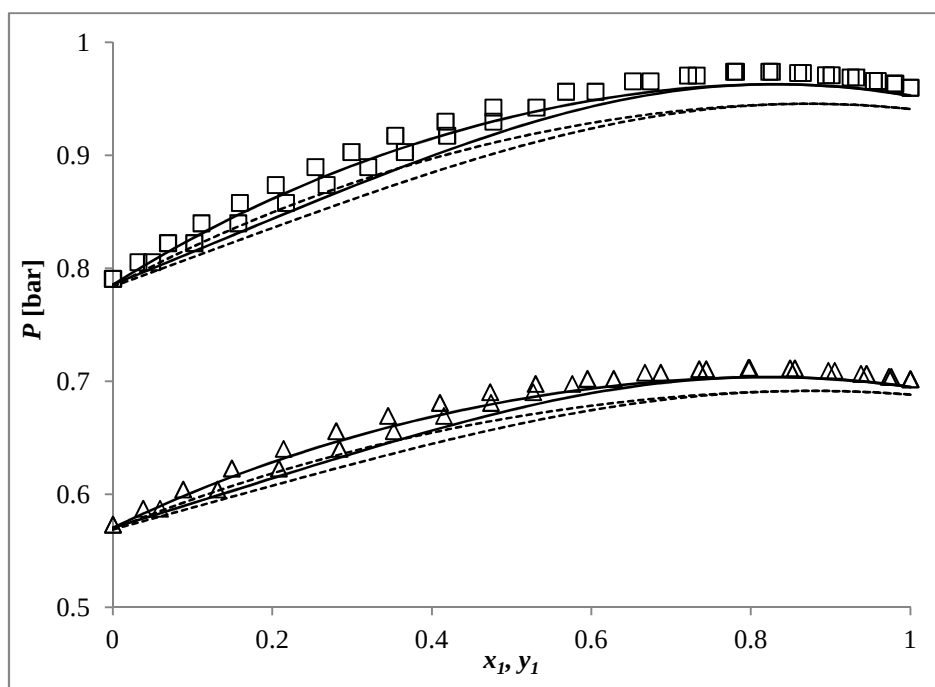


Figure 4-39. Equilibre Liquide-Vapeur du système C2-S-C2 (1) + nC7 (2). Données mesurées par Sapei et al.⁴⁰ (méthode AnP). (Δ) 353,15 K ; ($\square$) 363,15 K ; (—) GC-PC-SAFT ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.

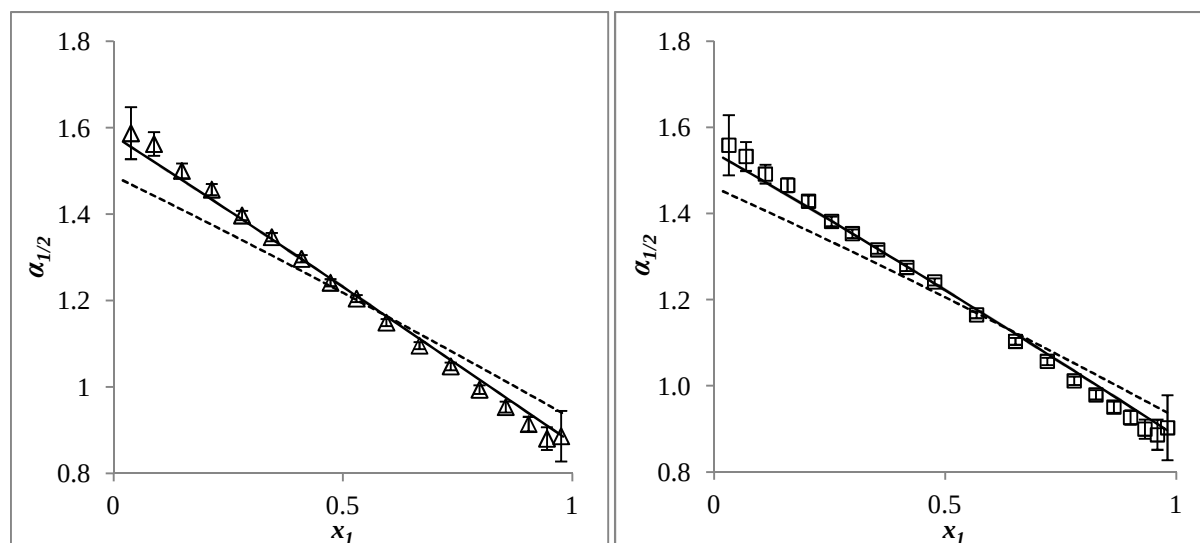


Figure 4-40. Volatilité relative $\alpha_{1/2}$ du système C2-S-C2 (1) + nC7 (2). Données mesurées par Sapei et al.⁴⁰ (méthode AnP). (Δ) 353,15 K ; ($\square$) 363,15 K ; (—) GC-PC-SAFT ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC. Barres d'erreurs calculées à partir des incertitudes déclarées par les auteurs ($u(x_1)_{\max} = 0,001$) avec la loi de distribution rectangulaire et $k = 2$.

La Figure 4-41 présente les DAM concernant la prédiction des enthalpies de mélange (h^M) par notre EdE GC-PC-SAFT. Les données des enthalpies de mélange des systèmes contenant les sulfures C2-S-C2, C3-S-C3 et C4-S-C4 sont plutôt bien prédites avec des

DAMs de l'ordre de 10%. Néanmoins, la prédiction est moins fiable pour les systèmes contenant le C1-S-C1. La raison semble être due à la différence de tailles de molécules entre le C1-S-C1 et les *n*-alcane. Les DAMs sont aussi élevées pour les systèmes contenant le C7-S-C7. Nous observons également que la DAM diminue lorsque le nombre de carbones de l'alcane augmente. Autrement dit, la prédiction est plus précise lorsque les tailles des deux molécules sont voisines. En plus de la différence de tailles entre les molécules, l'estimation du paramètre m du groupe $S_{(8)}$ par l'Eq. 4-1 peut être une autre source d'erreur.

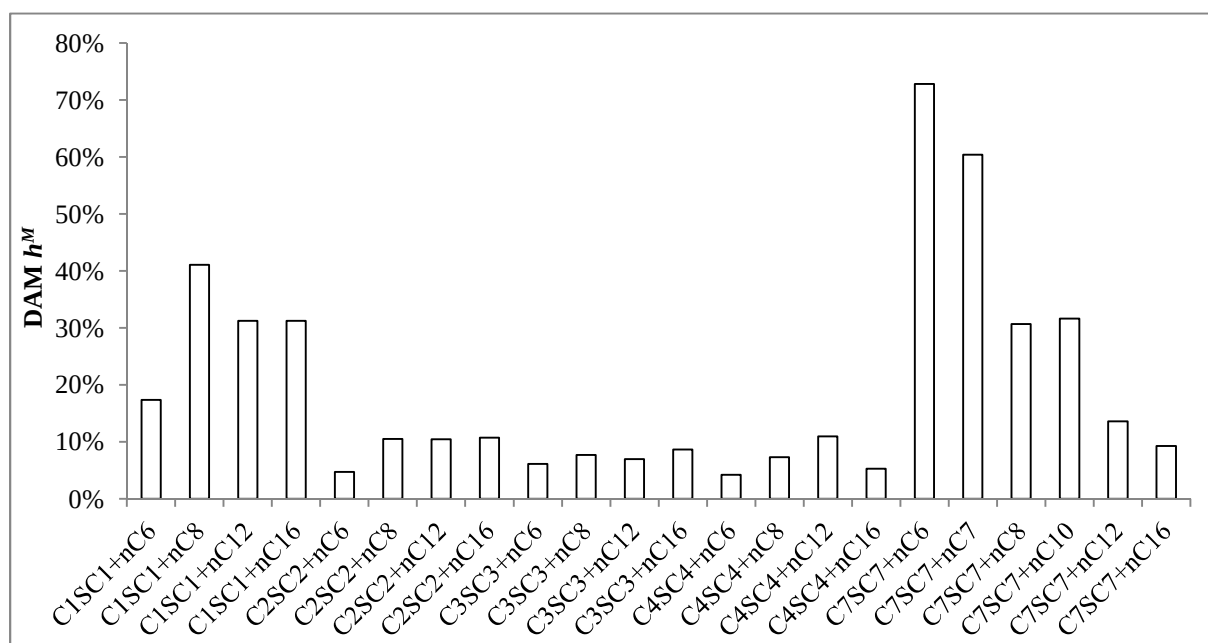


Figure 4-41. DAM sur les enthalpies de mélange h^M des systèmes sulfure + *n*-alcane. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT.

Les Figures 4-42 et 4-43 présentent deux exemples de diagrammes d'enthalpie de mélange. L'endothermicité des systèmes (h^M positive) est bien prédite par l'EdE GC-PC-SAFT. La variation des enthalpies de mélange en fonction de la longueur du *n*-alcane présent est également bien restituée.

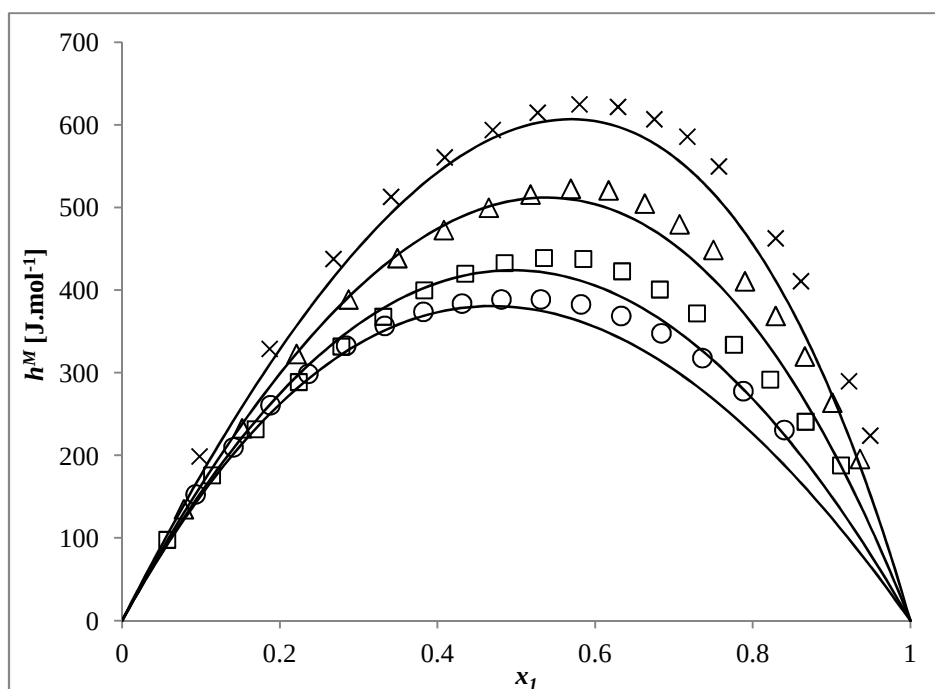


Figure 4-42. Enthalpie de mélange h^M des systèmes C3-S-C3 (1) + n-alcane. Données mesurées par Ferhat-Hamida et al.⁴³. (○) + nC6 ; (□) + nC8 ; (Δ) + nC12 ; (×) + nC16 ; (—) GC-PC-SAFT.

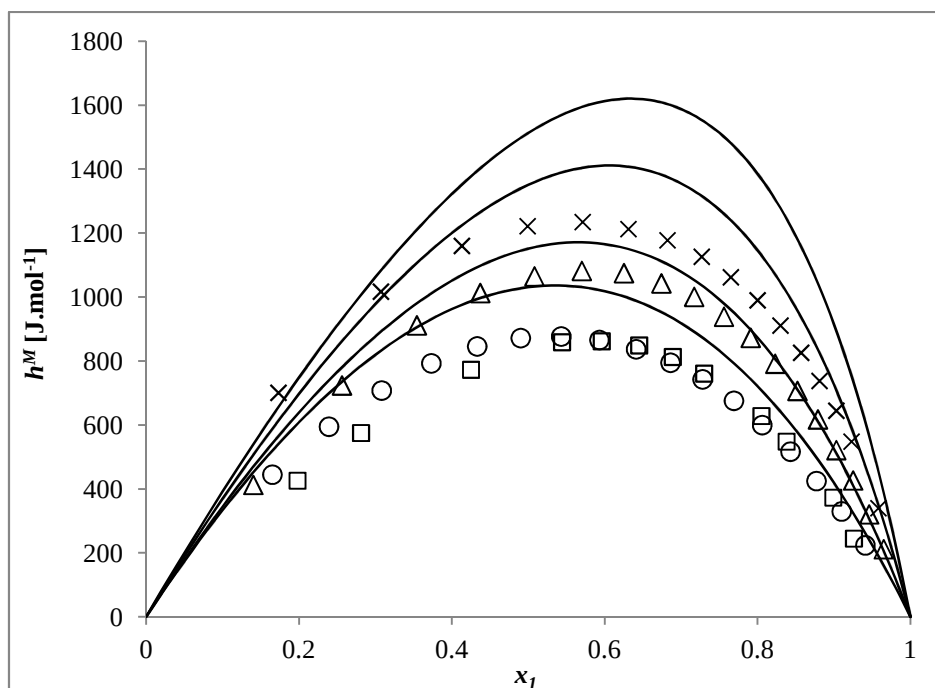


Figure 4-43. Enthalpie de mélange h^M des systèmes C1-S-C1 (1) + n-alcane. Données mesurées par Ferhat-Hamida et al.⁴³. (○) + nC6 ; (□) + nC8 ; (Δ) + nC12 ; (×) + nC16 ; (—) GC-PC-SAFT.

La prédiction des enthalpies de mélange par l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC engendre des résultats aberrants. Nous prenons les 4 systèmes contenant le C3-S-C3 comme exemple (voir

la Figure 4-44). Les DAMs obtenus avec le modèle SRK-MHV2-UNIFAC sont significativement plus importantes : 124% pour le système C3-S-C3 + nC6, 74% pour le système C3-S-C3 + nC8, 123% pour le système C3-S-C3 + nC12 et 254% pour le système C3-S-C3 + nC16. D'ailleurs, l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC prédit des enthalpies de mélange négatives, excepté pour le système C3-S-C3 + nC8.

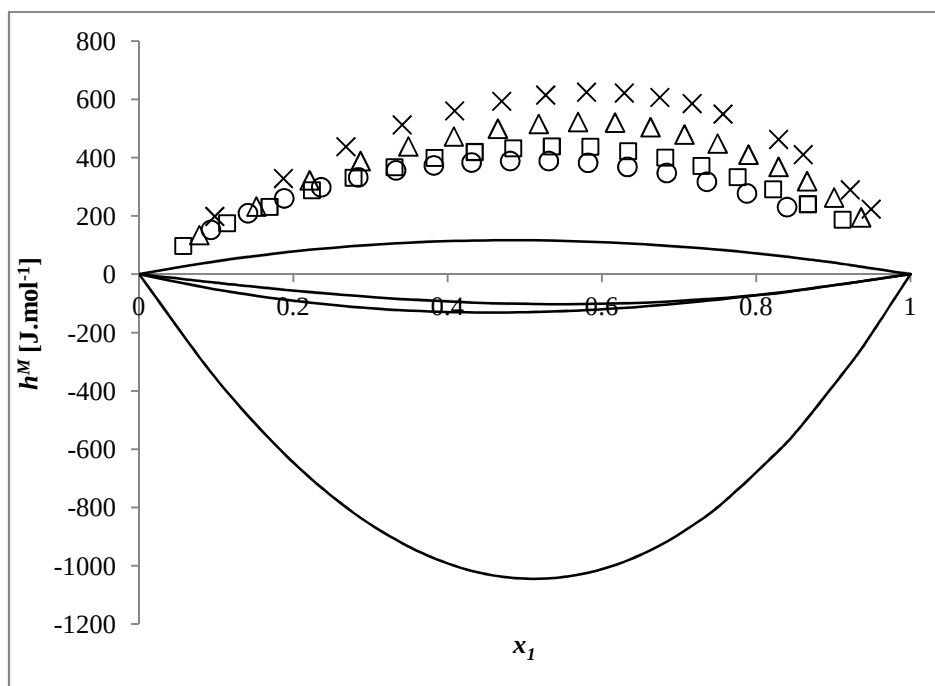


Figure 4-44. Enthalpie de mélange h^M des systèmes C3-S-C3 (1) + n-alcane. Données mesurées par Ferhat-Hamida et al.⁴³. ($\circ$) + nC6 ; ($\square$) + nC8 ; (Δ) + nC12 ; ($\times$) + nC16 ; (—) SRK-MHV2-UNIFAC.

Les paramètres d'interaction du modèle UNIFAC original¹ sont indépendants de la température et ajustés sur des données d'ELV. Ceci peut limiter la capacité prédictive du modèle UNIFAC original¹ sur des propriétés calorimétriques.

4.5.3. Les systèmes 1-mercaptan + *n*-alcane

Les résultats de prédiction pour les systèmes 1-mercaptan + *n*-alcane sont présentés dans la Figure 4-45. Tihic et al.¹³ ont étudié les systèmes C3-SH + nC4 et C4-SH + nC6 avec l'EdE GC-sPC-SAFT. Leurs DAM sont aussi présentés dans la Figure 4-45. Nous disposons des données sur tout le domaine de composition uniquement pour le système C3-SH + nC4.

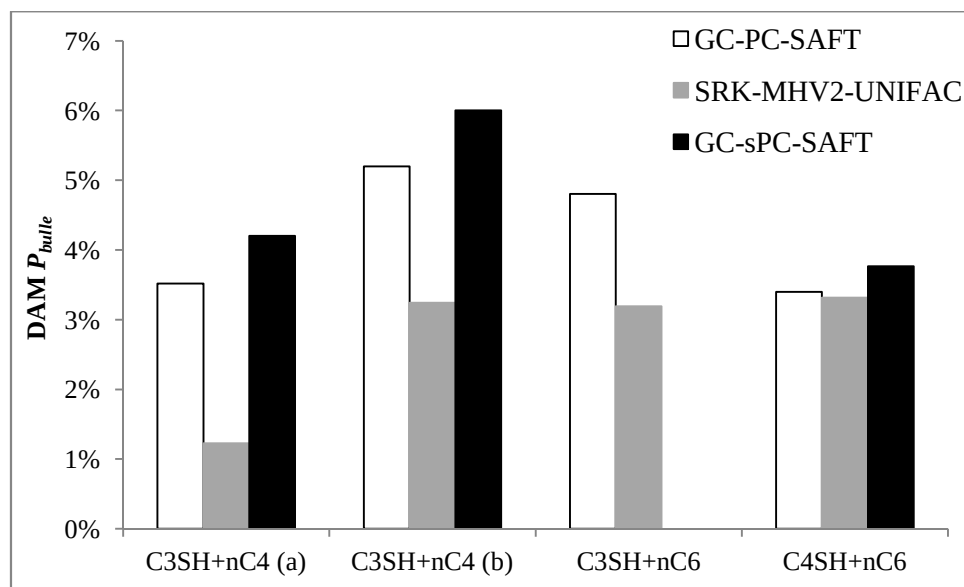


Figure 4-45. DAM sur les pressions de bulle P_{bulle} des systèmes 1-mercaptan + *n*-alcane. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT, l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC et l'EdE GC-sPC-SAFT. (a) set de données inclus dans la base de validation ; (b) set de données inclus dans la base de régression comme mélange clé.

Comparée aux prédictions réalisées pour les systèmes sulfure + *n*-alcane, les prédictions des systèmes 1-mercaptan + *n*-alcane par l'EdE GC-PC-SAFT sont moins précises. Toutes les DAMs sont supérieures à 3%. Cette observation confirme les résultats de régression : les données de corps purs des 1-mercaptans sont moins bien corrélées que celles des sulfures.

Notre modèle GC-PC-SAFT prédit légèrement mieux les données d'ELV que l'EdE GC-sPC-SAFT. Ceci est dû au fait que l'EdE GC-sPC-SAFT ignore les interactions polaires. D'ailleurs, la meilleure performance de corrélation des données de corps purs (notamment P_{sat}) a été déjà observée dans 4.3.2. La DAM moyenne obtenue par notre EdE GC-PC-SAFT à partir de 8 1-mercaptans est égale à 4,9%, tandis que l'EdE GC-sPC-SAFT donne 14,7%.

Les systèmes binaires comprenant du C3-SH sont mieux prédits par l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC que par l'EdE GC-PC-SAFT. Pour le système binaire C4-SH + nC6, les résultats sont équivalents. Cependant ces résultats ne nous permettent pas de conclure car nous ne disposons de données sur tout le domaine de composition que pour un seul système binaire

(voir la Figure 4-46). Nous devons poursuivre les calculs en considérant des 1-mercaptans et n -alcane de plus longue chaîne carbonée.

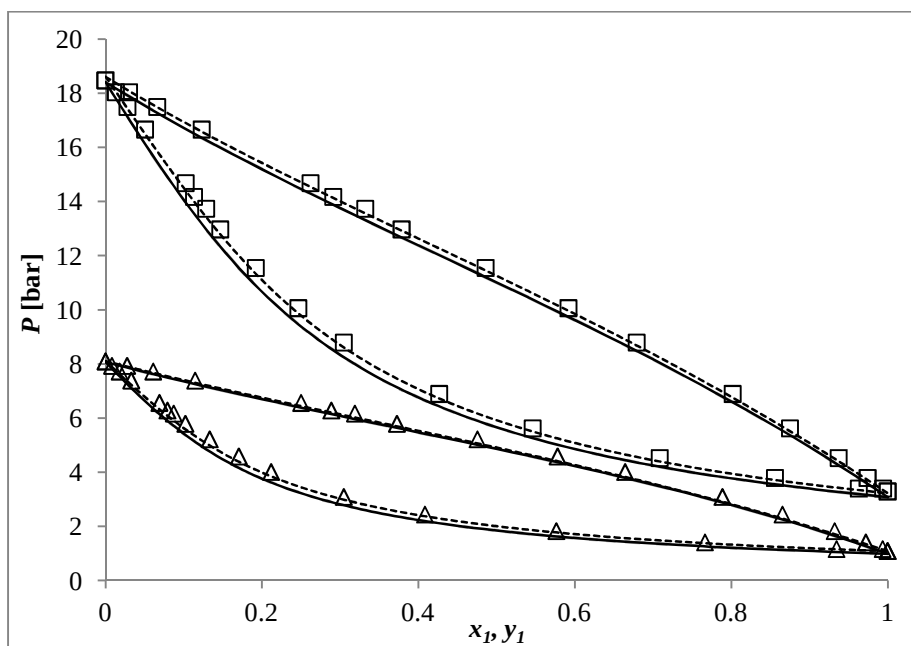


Figure 4-46. Equilibre Liquide-Vapeur du système C3-SH (1) + nC4 (2). Données mesurées par Giles et al.³⁵ (méthode SynT, y calculé par l'EdE SRK⁵⁹). (Δ) 343,15 K, set de données inclus dans la base de régression ; ($\square$) 383,15 K, set de données inclus dans la base de validation ; (—) GC-PC-SAFT ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.

La prédiction des enthalpies de mélange effectuée sur deux systèmes binaires C3-SH + nC7 et C4-SH + nC7 donne des DAMs de 3,8% et 22,8% respectivement. Les 3 sets de données du système binaire C4-SH + nC7 sont présentés dans la Figure 4-47. L'endothermicité des systèmes est bien prédite mais cette prédiction reste qualitative vis les écarts avec les données expérimentales observés.

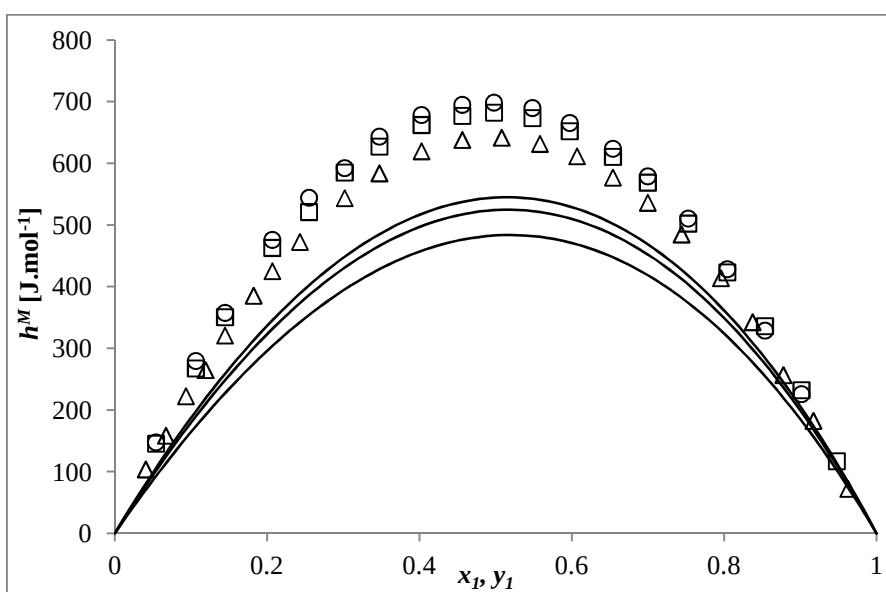


Figure 4-47. Enthalpie de mélange h^M du système C4-SH (1) + nC7. Données mesurées par Allred et al.⁴⁵ ($\circ$) 283,15 K ; ($\square$) 298,15 K ; (Δ) 333,15 K ; (—) GC-PC-SAFT.

4.5.4. Les systèmes sulfure + 1-alcool

Les données concernant ces systèmes sont rares dans la littérature. Nous avons inclus deux systèmes binaires de type sulfure + éthanol dans la base de validation. L'éthanol est considéré comme un groupe à part entière. Le jeu de paramètres ajusté par Soo et al.⁷⁰ est utilisé pour la prédiction : $\{m=2,2427, \sigma=3,2567, \varepsilon/k_B=195,80, \kappa^{AB}=0,0318; \varepsilon^{AB}/k_B=2553,1, x_p m=0,65\}$. Le schéma associatif est également de type 2B.

Comme pour l'atome O des molécules éther-oxydes (R-O-R'), l'atome S dans les sulfures dispose de deux doublets libres (donneur d'électrons). Les calculs de chimie quantique ont mis en évidence une liaison hydrogène du type OH...S (Houriez⁷¹) pour le système binaire diéthyle sulfure + éthanol (C2-S-C2 + C2-OH), système représentatif des composés d'intérêt dans notre étude. Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 09⁷². Le dimère considéré présente une énergie d'interaction de 16,3 kJ.mol⁻¹. En comparaison avec l'énergie d'interaction pour le dimère de l'éthanol (19,7 kJ.mol⁻¹)⁷³, l'énergie de la liaison hydrogène OH...S apparaît légèrement plus faible, mais non négligeable par rapport à celle de la liaison du type OH...O. Wennmohs et al.⁷⁴ ont calculé l'énergie de la liaison hydrogène OH...S dans le dimère diméthyle sulfure + méthanol (C1-S-C1 + C1-OH) et celle de la liaison hydrogène OH...O dans le dimère diméthyle éther + méthanol (C1-O-C1 + C1-OH). Ils ont obtenu des résultats similaires : 22,8 kJ.mol⁻¹ pour la liaison OH...S et 25,0 kJ.mol⁻¹ pour la liaison OH...O. Letcher et Bricknell⁴⁴ ont déduit les énergies de liaison pour les systèmes binaires (C3-S-C3 + C3-OH et C3-O-C3 + C3-OH) à partir des données des enthalpies de mélange. Leurs résultats sont également similaires aux nôtres : 19,3 kJ.mol⁻¹ pour la liaison OH...S et 19,9 kJ.mol⁻¹ pour la liaison OH...O.

L'importance de prendre en considération la solvation entre un composé auto-associatif (ex. alcool) et un composé (oxygéné) polaire non auto-associatif (ex. éther, ester et cétone) a été mise en évidence par plusieurs auteurs (Kleiner et Sadowski⁷⁵, Grenner et al.⁷⁶ et Nguyen Huynh et al.⁷⁷) qui utilisent les EdEs SAFT. Cependant, la modélisation de cet effet est plus compliquée, car les paramètres d'association des composés non auto-associatifs ne peuvent pas être ajustés sur les données de corps purs. Nous présentons 3 exemples d'approches issus de la littérature :

1. Kleiner et Sadowski⁷⁵ ont utilisé l'EdE PC-SAFT combiné avec le terme dipolaire de Gross et Vrabec¹². Le schéma associatif des composés polaires est de type 2B (un site donneur et un site accepteur d'électrons). Il est à noter que ce schéma ne correspond toutefois

pas à la structure réelle. Ils ont supposé que le paramètre du volume d'association κ^{AB} du composé polaire non auto-associatif était égal à celui du composé auto-associatif et que le paramètre de l'énergie d'association ε^{AB} était nul. Le paramètre ε^{AB} nul rend l'auto-association impossible entre les molécules polaires. D'après la règle de combinaison (Eq. 4-27), l'énergie de solvation est égale à la moitié de l'énergie d'association du composé auto-associatif.

$$\varepsilon^{AiBj} = \frac{1}{2}(\varepsilon^{AiBi} + \varepsilon^{AjBj}) \quad \text{Eq. 4-27}$$

2. Grenner et al.⁷⁶ ont utilisé l'EdE sPC-SAFT⁴⁹ sans terme polaire. Ils ont appliqué une approche similaire, mais ajusté le paramètre κ^{AB} du composé polaire à partir des données d'ELV. Le paramètre κ^{AB} du composé polaire joue un rôle semblable au paramètre d'interaction binaire k_{ij} dans le terme dispersif. Les auteurs ont corrélé des données d'ELV de mélanges en ajustant un seul paramètre (k_{ij} ou κ^{AB}). La comparaison a montré que l'ajustement du paramètre κ^{AB} permettait de mieux représenter les données d'ELV de mélanges.

3. Nguyen Huynh et al.^{46,77} ont utilisé l'EdE GC-PC-SAFT-NH (ainsi que deux autres versions de SAFT : SAFT-0 et SAFT-VR). Ils ont supposé que les paramètres d'association (κ^{AB} et ε^{AB}) des composés polaires (les esters⁷⁷, les éthers, les cétones et les aldéhydes⁴⁶) étaient identiques à ceux des composés auto-associatifs (alcool). Cette hypothèse est valable, car seuls des composés oxygénés ont été étudiés dans leurs articles. L'atome O dans les composés polaires n'est que donneur d'électrons. Au maximum 2 liaisons sont admises entre deux molécules de différents types. La comparaison a montré qu'une seule liaison admise permettait d'obtenir les meilleurs résultats pour les mélanges étudiés.

Parmi ces 3 approches, les approches 1 et 3 sont prédictives. Dans notre cas, l'atome de soufre (S) dans les composés soufrés (polaires) est différent de celui dans les composés auto-associatifs (O). De fait, nous ne pouvons pas appliquer directement l'approche 3. Comme nous avons mentionné que l'énergie de la liaison OH...S est plus faible que celle de la liaison OH...O, l'hypothèse proposée par l'approche 1 aux paramètres d'association nous semble plus raisonnable. Ainsi, notre approche est la suivante : $\kappa_S^{AB} = \kappa_{OH}^{AB}$ et $\varepsilon_S^{AB} = 0$. Une seule liaison est admise entre les groupes S et OH. Egalement nous comparons les résultats avec ceux obtenus par notre modèle sans considérer la solvation.

Les DAMs obtenues à partir des prédictions sont présentées dans la Figure 4-48. Les pressions de bulles sont prédites par deux EdEs avec des DAMs inférieures à 5%. En ce qui concerne l'EdE GC-PC-SAFT, la prise en compte de la solvation n'améliore pas forcément la prédiction. La différence des DAMs de P_{bulle} est faible ($< 0,5\%$) pour tous les 3 systèmes.

L'EdE SRK-MHV2-UNIFAC prédit de manière plus précise les données d'ELV du système C1-S-C1 + C2-OH ($DAM P_{bulle} < 1\%$). Néanmoins, cette bonne performance n'est pas observée pour les prédictions deux autres systèmes.

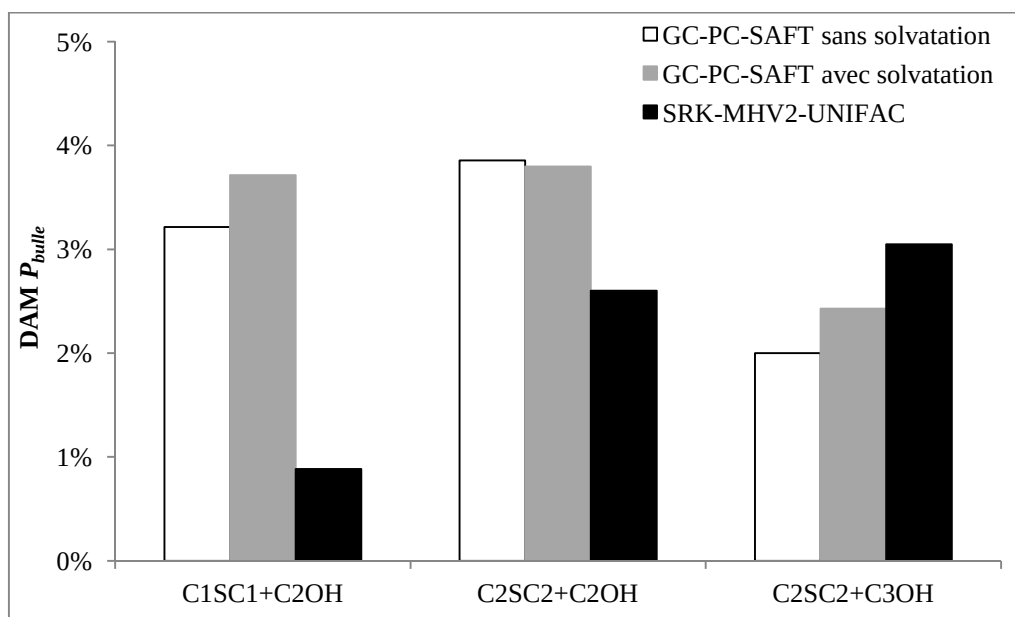


Figure 4-48. DAM de P_{bulle} des systèmes sulfure + 1-alcool. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT sans ou avec solvation et l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC.

Les diagrammes de phases des 3 systèmes sont tracés dans les Figures 4-49, 4-50 et 4-51. L'impact de la solvation sur la prédiction des pressions de bulle est bien pris en compte par notre modèle. La solvation renforce les interactions attractives, par conséquent réduit la pression à l'échelle macroscopique. Quant à l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC, la reproduction du diagramme de phases du système C1-S-C1 + C2-OH est très précise. Toutefois, ce modèle surestime les pressions pour les deux autres systèmes.

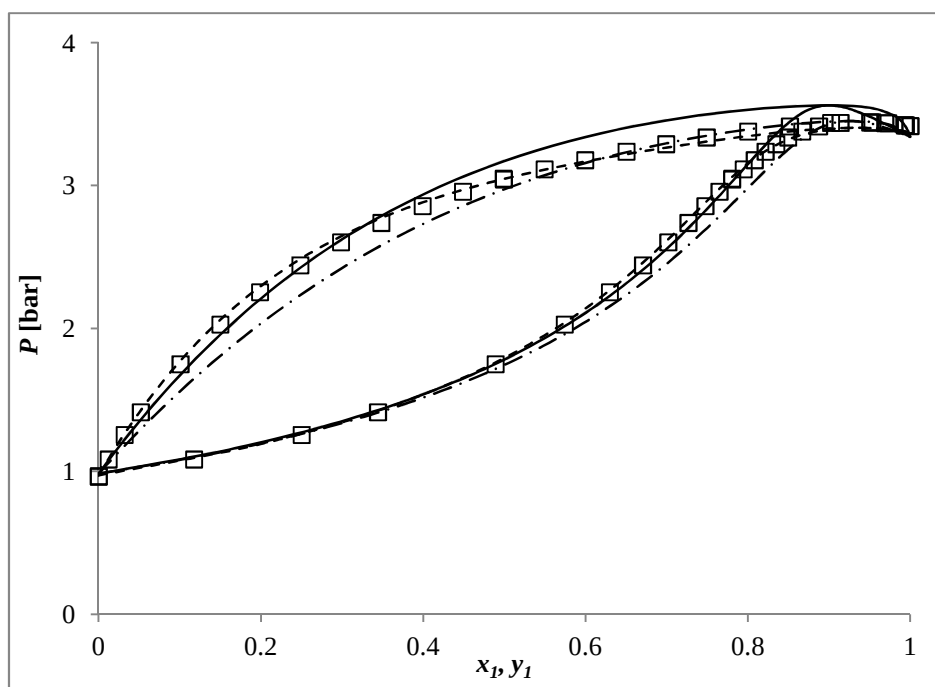


Figure 4-49. Equilibre Liquide-Vapeur du système C1-S-C1 (1) + C2-OH (2). Données mesurées par Sapei et al.³⁸ (méthode SynT, y calculé par l'EdE SRK⁵⁹). ($\square$) 350,40 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.

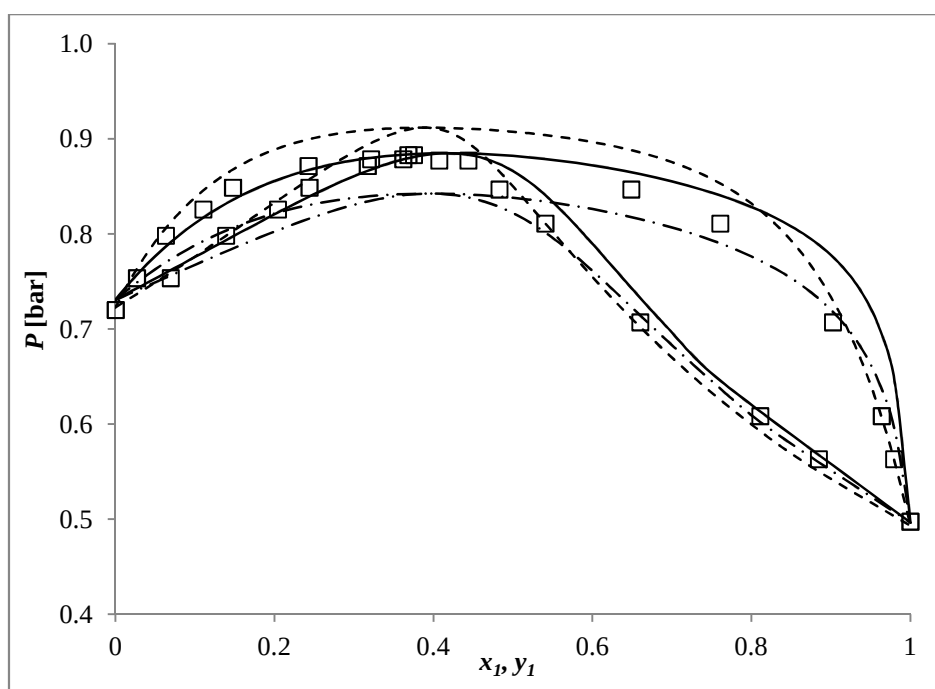


Figure 4-50. Equilibre Liquide-Vapeur du système C2-S-C2 (1) + C2-OH (2). Données mesurées dans ce travail (méthode AnT). ($\square$) 343,13 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.

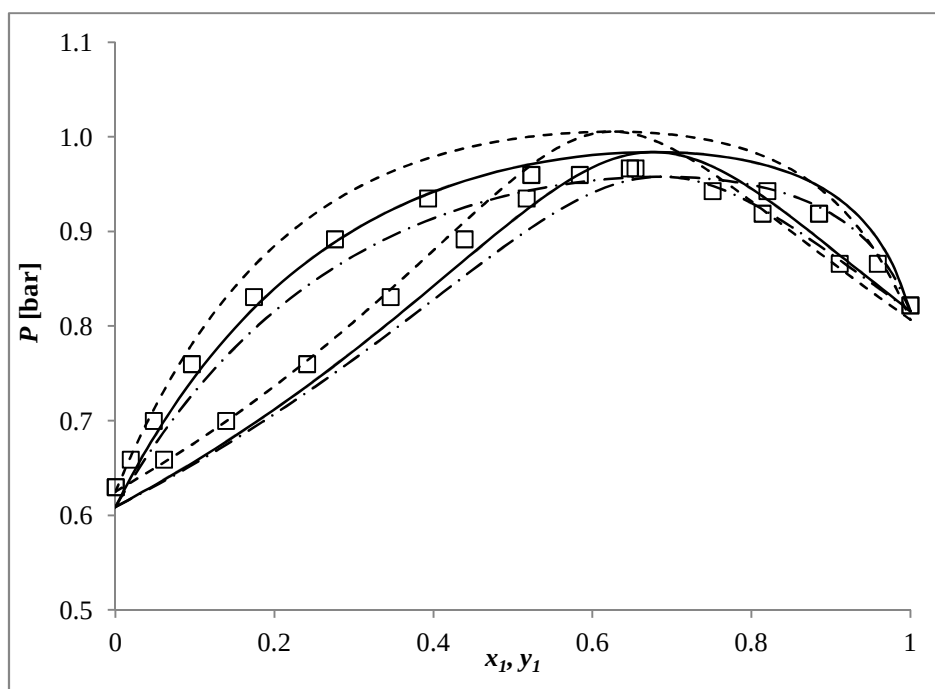


Figure 4-51. Equilibre Liquide-Vapeur du système C2-S-C2 (1) + C3-OH (2). Données mesurées par Sapei et al.⁴¹ (méthode AnP). ($\square$) 358,15 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.

A la lumière de ces 3 diagrammes de phases, nous pouvons observer que l'approche avec solvation a tendance à mieux prédire les diagrammes lorsque les mélanges sont riches en sulfure. En revanche, l'approche sans solvation prédit mieux le comportement des mélanges riches en alcool. Notre explication est la suivante : La présence majeure des molécules fortement associatives (les alcools) rend les interactions associatives prédominantes par rapport aux interactions polaires. Les interactions dipôle-dipôle entre les molécules de sulfure et d'alcool peuvent être partiellement substituées par la solvation. Ces deux types d'interactions sont traités séparément par le modèle et peuvent être « comptées » deux fois. Ceci a pour conséquence de prédire des pressions plus basses (nous surestimons les interactions attractives entre les molécules). Dans des mélanges riches en sulfure, l'influence des molécules d'alcool sur les molécules de sulfure est atténuée.

Les données des enthalpies de mélange du système C3-S-C3 + C3-OH et les prédictions par l'EdE GC-PC-SAFT (avec ou sans solvation) sont présentées dans la Figure 4-52. Les DAMs obtenues par les deux approches sont similaires, soit 9,2% sans solvation et 10,3% avec solvation. Comme décrit précédemment, chaque approche prédit mieux une partie du diagramme.

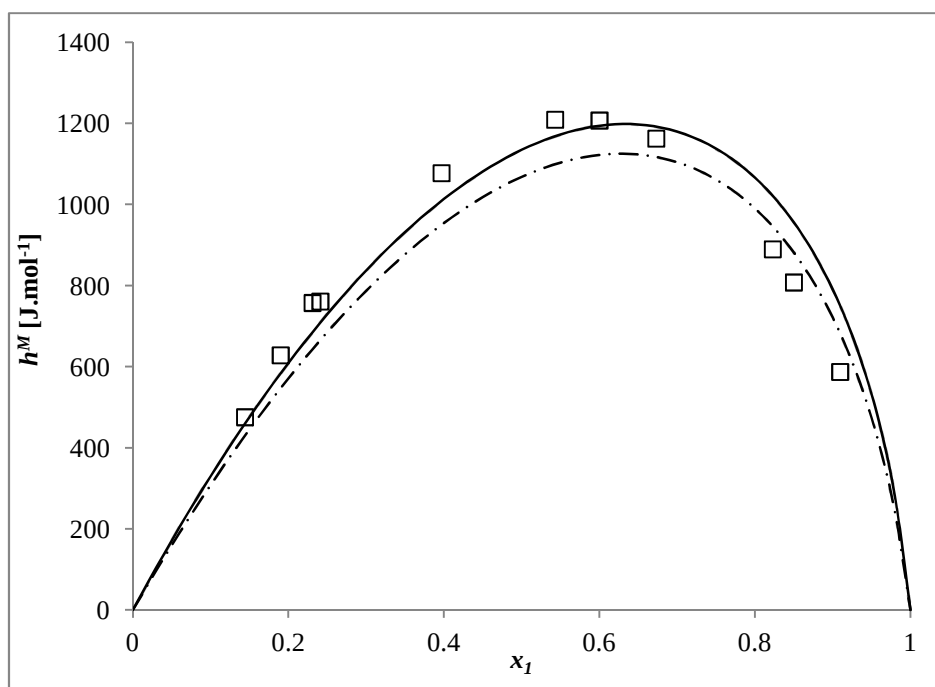


Figure 4-52. Enthalpie de mélange h^M du système C3-S-C3 (1) + C3-OH (2). Données mesurées par Letcher et Bricknell⁴⁴. (□) 298,15 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation.

4.5.5. Les systèmes binaire C5-SH+C5-OH et ternaire nC6+C5-OH+C5-SH

Similaire au groupe S, le groupe SH est susceptible de s'associer au groupe OH. La solvation est prise en considération avec $\kappa_{SH}^{AB} = \kappa_{OH}^{AB}$ et $\varepsilon_{SH}^{AB} = 0$.

Les DAMs obtenues par l'EdE GC-PC-SAFT (sans et avec solvation) et par l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC sont présentées dans la Figure 4-53. Nous pouvons constater que l'EdE GC-PC-SAFT prédit mieux les pressions de bulle que l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC. A partir de la Figure 4-54, nous constatons que les pressions sont plutôt sous-estimées par l'EdE GC-PC-SAFT avec solvation, alors qu'avec l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC, elles sont surestimées. La performance de l'EdE GC-PC-SAFT sans solvation nous apparaît légèrement meilleure.

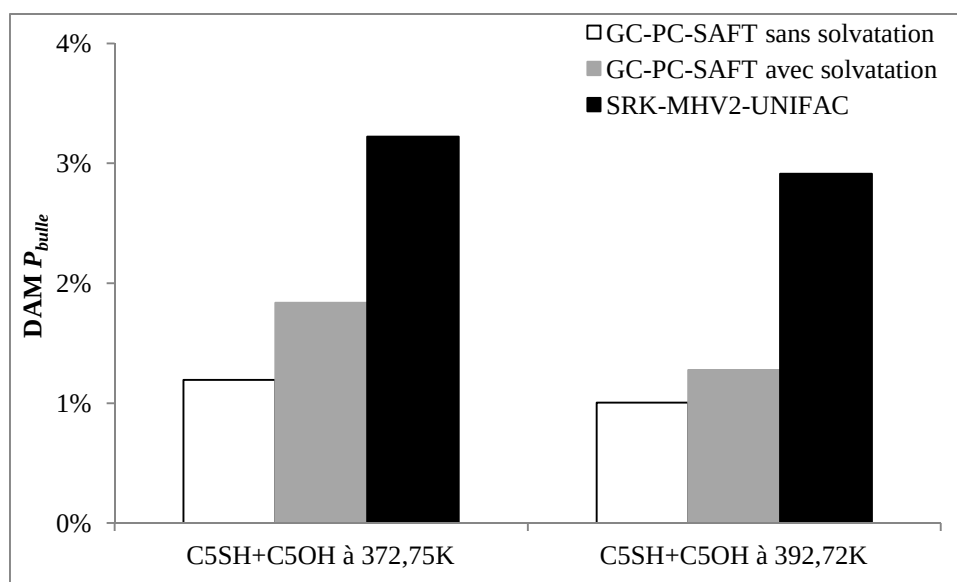


Figure 4-53. DAM sur les pressions de bulle P_{bulle} du système C5-SH (1) + C5-OH (2). Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT sans ou avec solvation et l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC.

Comme avec les mélanges de type sulfure + 1-alcool, les approches sans et avec solvation prédisent mieux certains parties du diagramme de phases (Figure 4-54). L'approche sans solvation permet de mieux reproduire le comportement des mélanges riches en alcool, alors que l'approche avec solvation prédit mieux le comportement des mélanges riches en sulfure.

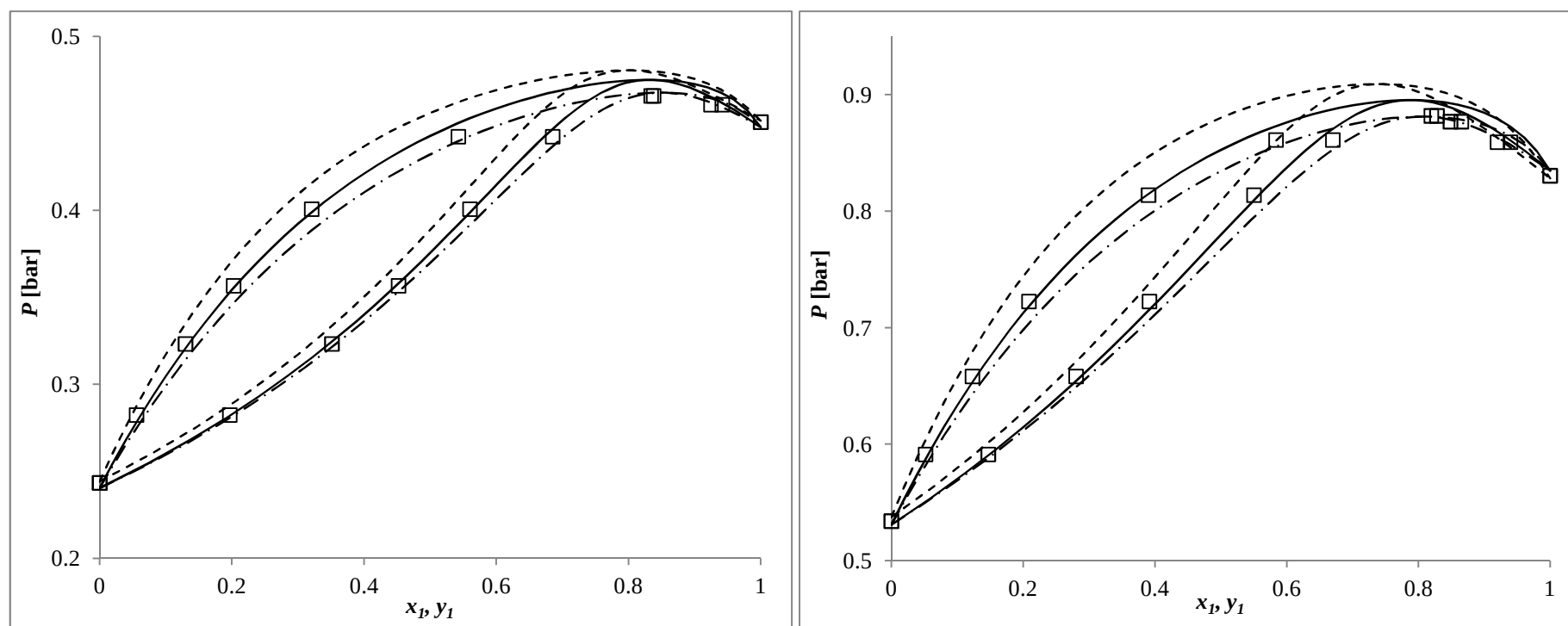


Figure 4-54. Equilibre Liquide-Vapeur du système C5-SH (1) + C5-OH (2). Données mesurées dans ce travail (méthode AnT). (Δ) 372,75 K ; ($\square$) 392,72 K ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- · - · -) GC-PC-SAFT avec solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.

Dans l'objectif d'étendre la prédiction à des systèmes ternaires, nous avons mesuré les ELV du système ternaire $nC_6 + C_5-OH + C_5-SH$. Au total 6 points d'ELV ont été mesurés pour différentes conditions de température et pression (voir le paragraphe 2.5). Le point expérimental à 371,82 K et 0,611 bar, présenté dans la Figure 4-55 est pris comme exemple. Deux diagrammes prédits dans les mêmes conditions de température et pression par l'EdE GC-PC-SAFT (sans et avec solvation) sont tracés dans la même figure. Les deux courbes de bulle prédites sont presque confondues, tandis que de faibles écarts peuvent être constatés au niveau des deux courbes de rosée. Ces écarts sont dus à la prise en compte ou pas de la solvation. Toutefois, il semblerait que le composé non associatif (nC_6) joue un rôle d'écran face aux interactions associatives (y compris la solvation).

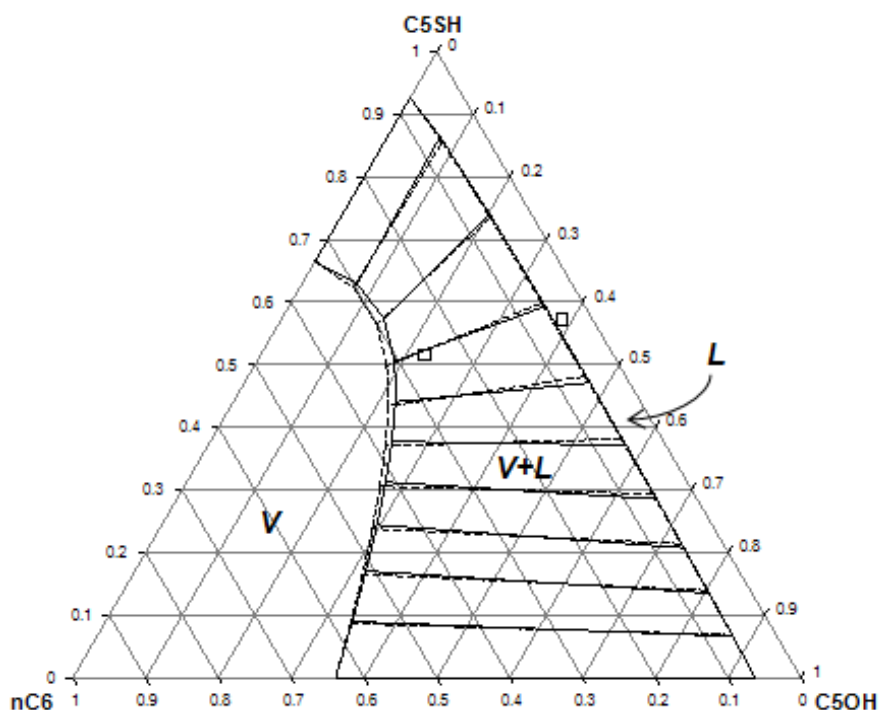


Figure 4-55. Diagramme de phases du système ternaire $nC_6 + C_5-OH + C_5-SH$ à 371,82 K et 0,611 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- - -) GC-PC-SAFT avec solvation.

Le point expérimental est décalé par rapport aux prédictions obtenues l'EdE GC-PC-SAFT. Lors de l'étude des systèmes 1-mercaptan + n -alcane, nous avons constaté que l'EdE GC-PC-SAFT sous-estimait les pressions d'équilibre du système $C_3-SH + nC_4$ (voir la Figure 4-46). Il se peut que le modèle sous-estime aussi les pressions d'équilibre du système $C_5-SH + nC_6$. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons prédit le diagramme de phase sans considérer la solvation pour une pression égale à 95% de la pression expérimentale (0,580

bar). Nous pouvons observer que le point expérimental semble plus proche des prédictions obtenues pour une pression de 0,580 bar (voir la Figure 4-56).

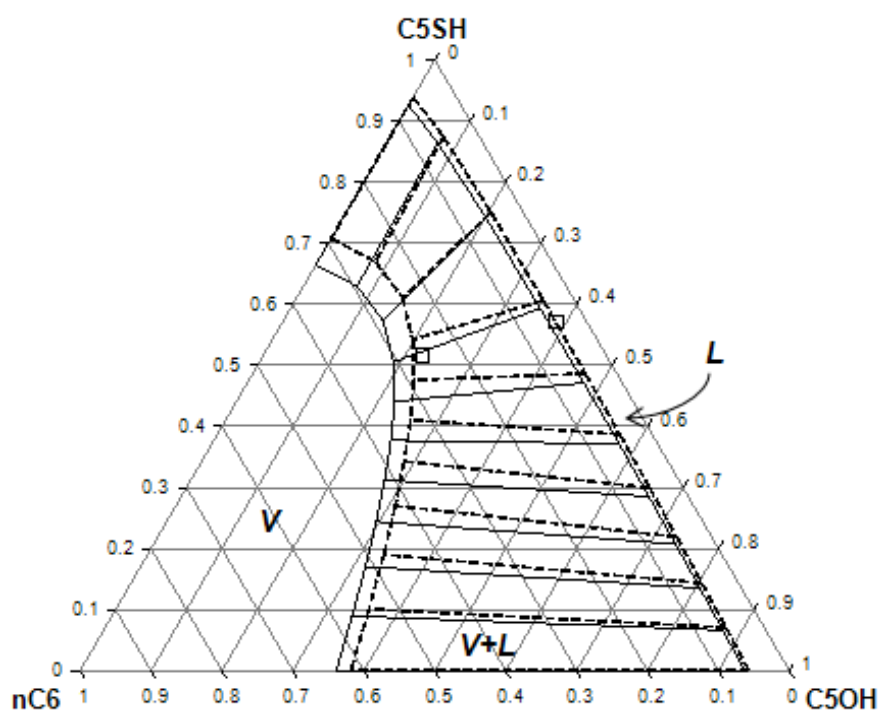


Figure 4-56. Diagramme de phases du système ternaire $nC6 + C5-OH + C5-SH$ à 371,82 K. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) à 0,611 bar ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation à 0,611 bar ; (- - -) GC-PC-SAFT sans solvation à 0,580 bar.

La comparaison entre les prédictions obtenues par l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC et l'EdE GC-PC-SAFT sans solvation est présentée dans la Figure 4-57. Les différences sont faibles.

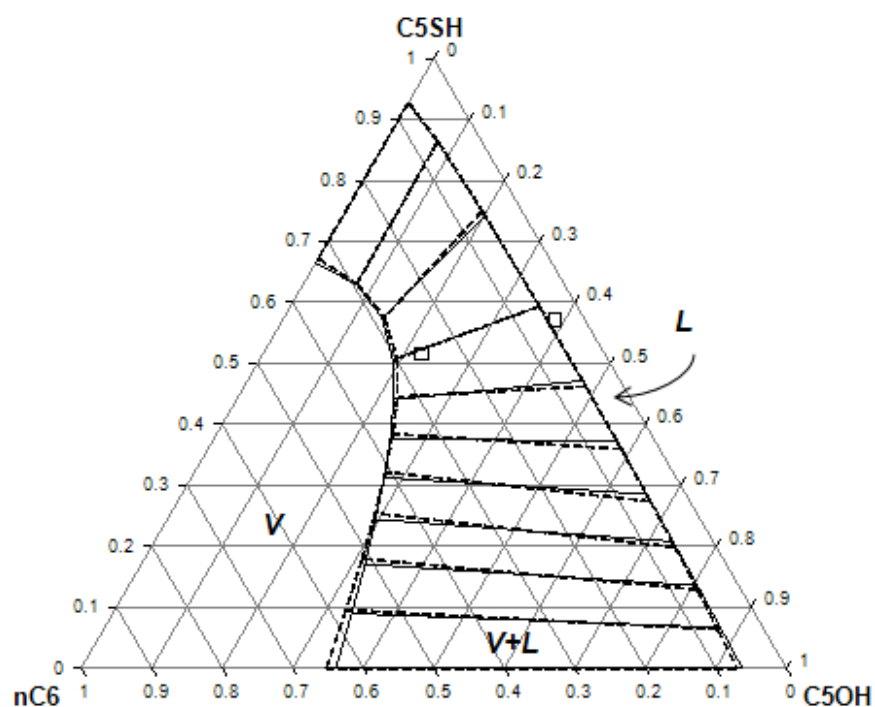


Figure 4-57. Diagramme de phases du système ternaire $nC_6 + C_5-OH + C_5-SH$ à 371,82 K et 0,611 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- - -) SRK-MHV2-UNIFAC.

Des observations similaires peuvent être faites pour les autres points expérimentaux. Nous avons décidé de ne pas les présenter dans ce paragraphe. Plus de diagrammes sont présentés dans l'Annexe D.4.

4.5.6. Les systèmes 1-alcool+1-alcool : comparaison entre deux EdEs GC-PC-SAFT

Dans les paragraphes 4.3.3 et 4.4.3, nous avons comparé les prédictions sur 1-alcools entre les EdEs GC-PC-SAFT et GC-PC-SAFT-NH. Ces deux EdEs permettent de prédire de manière comparable les propriétés de corps purs (P_{sat} et $\rho_{liq.sat}$). La comparaison sera étendue aux systèmes binaires 1-alcool + 1-alcool. Les données d'ELV utilisées sont résumées dans le Tableau 4-14. Elles ont également été traitées par Nguyen Huynh et al.¹⁵ qui ont aussi étudié des systèmes contenant de l'éthanol. Nous n'avons pas étudié les systèmes comprenant de l'éthanol car ce dernier est inclus dans notre base de régression.

Tableau 4-14. Les données d'ELV des mélanges 1-alcool + 1-alcool utilisées pour la comparaison entre l'EdE GC-PC-SAFT et l'EdE GC-PC-SAFT-NH

Composé 1	Composé 2	T [K]	Méthode expérimentale	x_1	Référence
C3-OH	C4-OH	313,1	-- ^a	0 – 1	Oracz ⁷⁸
		353,1 – 373,1	AnP	0 – 1	Wang et al. ⁷⁹
	C5-OH	313,1	SynT	0 – 1	Mara et al. ⁸⁰
	C10-OH	293,1 – 323,1	SynT	0 – 1	Singh et Benson ⁸¹
C4-OH	C5-OH	313,1	-- ^a	0 – 1	Oracz ⁷⁸

^a : l'ouvrage original non disponible

Les 1-alcools sont associatifs et dipolaires. Ainsi, en plus de la dispersion, le modèle a besoin de prendre en considération l'association croisée et les interactions dipôle-dipôle entre deux alcools différents. L'EdE GC-PC-SAFT est capable de prédire les pressions de bulle avec des DAMs inférieures à 5% (voir la Figure 4-58). La performance de notre EdE est similaire à celle de l'EdE GC-PC-SAFT-NH. Cette constatation est en accord avec les résultats obtenus sur les 1-alcools purs.

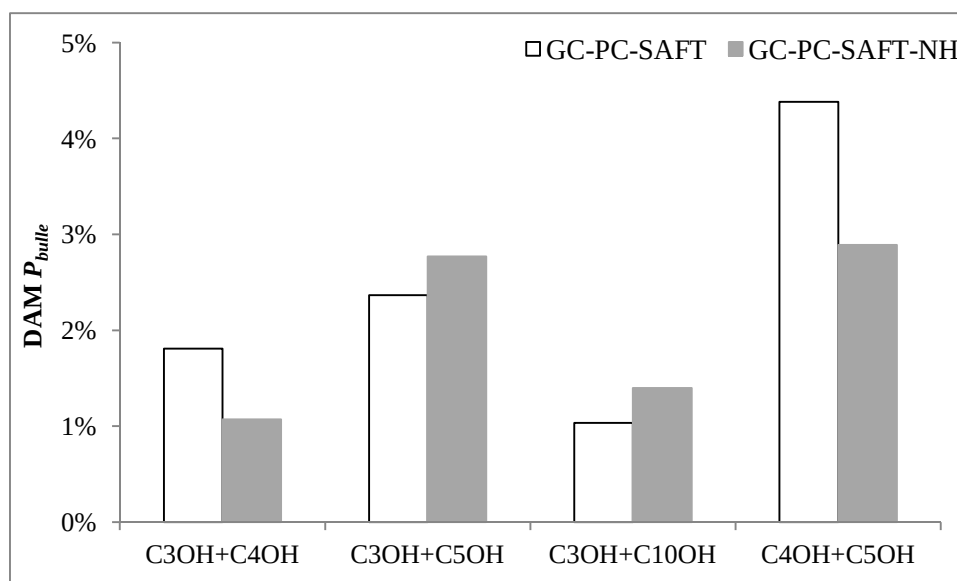


Figure 4-58. DAM sur les pressions de bulle P_{bulle} des systèmes 1-alcool + 1-alcool. Prédiction effectuée par l'EdE GC-PC-SAFT et l'EdE GC-PC-SAFT-NH.

4.6. Remarques conclusives

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de l'application de l'EdE GC-PC-SAFT aux deux familles de composés soufrés (les sulfures et les 1-mercaptans) et les solvants éventuels (les *n*-alcanes et les 1-alcools).

La corrélation des propriétés de corps purs est précise avec en général des DAM $P_{sat} < 5\%$ et DAM $\rho_{liq,sat} < 2\%$. La prédiction des propriétés de corps purs sont en général de qualité similaire à la corrélation. Toutefois, la prédiction des tensions de vapeur sous des pressions faibles (< 1000 Pa) a montré plus de déviation relative. Les propriétés calorimétriques (enthalpie de vaporisation h_{vapr} et capacité calorifique liquide à saturation c_{sat}) ont été prédites avec des précisions comparables à celles obtenues à partir des corrélations des tensions de vapeur et des masses volumiques liquides.

La prédiction des ELV des mélanges a donné des résultats prometteurs. Sans paramètres d'interaction binaire ($k_{ij} = 0$), les diagrammes de phases ont été restitués tant quantitativement que qualitativement pour la plupart des systèmes considérés (DAM $P_{bulle} < 5\%$). Pour les mélanges contenant des 1-alcools, l'influence de la solvation a été constatée. Néanmoins, la restitution précise de la totalité des diagrammes de phases reste difficile. La prédiction des enthalpies de mélange par l'EdE GC-PC-SAFT s'avère être moins fiable. Les DAMs sont de l'ordre de 10% pour la plupart des systèmes étudiés. Mais elles peuvent atteindre 70%.

L'utilisation des propriétés calorimétriques (ex. enthalpie de vaporisation) dans la base de régression pourrait probablement améliorer la prédiction des enthalpies de mélange.

Les comparaisons entre notre modèle et l'EdE GC-PC-SAFT-NH pour les 1-alcools purs et les ELV des mélanges entre deux 1-alcools ont montré des performances comparables. Les raisons sont les suivantes : Premièrement, la même méthode de contribution de groupes (Tamouza et al. ²) est combinée avec la même EdE (PC-SAFT) dans tous les deux cas. Deuxièmement, les deux termes dipolaires incorporés traitent les interactions dipôle-dipôle par la même approche (approche par segment, voir 3.3.5).

L'EdE GC-sPC-SAFT a été utilisé pour corrélérer les propriétés des corps purs des 1-mercaptans et pour prédire les ELV de leurs mélanges avec *n*-alcane. En comparaison avec les résultats obtenus par l'EdE GC-sPC-SAFT, notre EdE GC-PC-SAFT a en général abouti à de meilleures performances, notamment pour la représentation des tensions de vapeur et la prédiction des ELV des mélanges. Nous avons sollicitée l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC comme « référence » lors de l'étude d'ELV des mélanges. Notre modèle a montré une meilleure performance pour les systèmes sulfure + *n*-alcane. Cependant, pour les autres types de systèmes, en raison du manque de données, il est difficile de conclure.

Les résultats de modélisation présentés dans ce chapitre sont prometteurs. La capacité prédictive de l'EdE GC-PC-SAFT a été bien mise en évidence. Noter que toutes les prédictions effectuées par l'EdE GC-PC-SAFT (pour les corps purs ou mélanges) sont issues des paramètres ajustés sur des corps purs. Les propriétés de mélanges sont prédites sans aucun paramètre d'interaction binaire.

Références du Chapitre 4

- (1) Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1975**, *21* (6), 1086–1099.
- (2) Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Group Contribution Method with SAFT EOS Applied to Vapor Liquid Equilibria of Various Hydrocarbon Series. *Fluid Phase Equilib* **2004**, *222–223*, 67–76.
- (3) Tamouza, S. Evaluation d'une équation d'état basée sur la mécanique statistique, Paris XIII, 2004.
- (4) Yaws, C. *Chemical Properties Handbook*; McGraw-Hill: USA, 1999.
- (5) Nguyen Huynh, D. Modélisation Thermodynamique de Mélanges Symétriques et Asymétriques de Composés Polaires Oxygénés Et/ou Aromatiques Par GC-SAFT, Université Paris XIII: Paris, France, 2008.
- (6) Dominik, A.; Chapman, W. G.; Kleiner, M.; Sadowski, G. Modeling of Polar Systems with the Perturbed-Chain SAFT Equation of State. Investigation of the Performance of Two Polar Terms. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (17), 6928–6938.
- (7) Al-Saifi, N. M.; Hamad, E. Z.; Englezos, P. Prediction of Vapor–liquid Equilibrium in Water–alcohol–hydrocarbon Systems with the Dipolar Perturbed-Chain SAFT Equation of State. *Fluid Phase Equilib* **2008**, *271* (1–2), 82–93.
- (8) Lide, D. R. Dipole Moments. In *CRC handbook of chemistry and physics*; CRC Press Taylor & Francis Group: USA, 2013.
- (9) Poling, B.; Prausnitz, J.; Connell, J. O. *The Properties of Gases and Liquids*; McGraw Hill Professional, 2000.
- (10) Sengers, J. V.; Kayser, R. F.; Peters, C. J.; White, H. J. *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*; Elsevier, 2000.
- (11) Albers, K.; Heilig, M.; Sadowski, G. Reducing the Amount of PCP–SAFT Fitting Parameters. 2. Associating Components. *Fluid Phase Equilib* **2012**, *326*, 31–44.
- (12) Gross, J.; Vrabec, J. An Equation-of-State Contribution for Polar Components: Dipolar Molecules. *AIChE J.* **2006**, *52* (3), 1194–1204.
- (13) Tihic, A.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M.; Constantinou, L. Analysis and Applications of a Group Contribution sPC-SAFT Equation of State. *Fluid Phase Equilib* **2009**, *281* (1), 60–69.
- (14) Awan, J. A.; Tsivintzelis, I.; Coquelet, C.; Kontogeorgis, G. M. Phase Equilibria of Three Binary Mixtures: Methanethiol + Methane, Methanethiol + Nitrogen, and Methanethiol + Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57* (3), 896–901.
- (15) NguyenHuynh, D.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Application of GC-SAFT EOS to Polar Systems Using a Segment Approach. *Fluid Phase Equilib* **2008**, *264* (1–2), 62–75.
- (16) Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29* (11), 2284–2294.
- (17) Liddel, U.; Becker, E. Infra-Red Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding in Methanol, Ethanol, and T-Butanol. *Spectrochim Acta* **1957**, *10* (1), 70–84.
- (18) Becker, E. Infra-Red Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding in Methanol, Ethanol, and T-Butanol. *Spectrochim Acta* **1961**, *17* (4), 436–447.
- (19) Jorgensen, W. L. Quantum and Statistical Mechanical Studies of Liquids. 7. Structure and Properties of Liquid Methanol. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (2), 543–549.
- (20) von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Passos, C. P.; Derawi, S. O.; Kontogeorgis, G. M. Investigating Models for Associating Fluids Using Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (15), 5368–5374.

- (21) Mourah, M.; NguyenHuynh, D.; Passarello, J. P.; de Hemptinne, J. C.; Tobaly, P. Modelling LLE and VLE of Methanol + N-Alkane Series Using GC-PC-SAFT with a Group Contribution Kij. *Fluid Phase Equilib* **2010**, 298 (1), 154–168.
- (22) Gross, J.; Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 5510–5515.
- (23) Karakatsani, E. K.; Spyriouni, T.; Economou, I. G. Extended Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equations of State for Dipolar Fluids. *AIChE J.* **2005**, 51 (8), 2328–2342.
- (24) Tsivintzelis, I.; Grenner, A.; Economou, I. G.; Kontogeorgis, G. M. Evaluation of the Nonrandom Hydrogen Bonding (NRHB) Theory and the Simplified Perturbed-Chain-Statistical Associating Fluid Theory (sPC-SAFT). 2. Liquid-Liquid Equilibria and Prediction of Monomer Fraction in Hydrogen Bonding Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (15), 5651–5659.
- (25) Jog, P. K.; Chapman, W. G. Application of Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory to Dipolar Hard Sphere Chains. *Mol. Phys.* **1999**, 97 (3), 307–319.
- (26) Jog, P. K.; Sauer, S. G.; Blaesing, J.; Chapman, W. G. Application of Dipolar Chain Theory to the Phase Behavior of Polar Fluids and Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40 (21), 4641–4648.
- (27) Daubert, T. E.; Danner, R. P.; Sibul, H. M.; Stebbins, C. C. *DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties*; Design Institute for Physical Property Data, AIChE: New York, NY, 1993.
- (28) *ThermoDataEngine*; National Institute of Standards and Technology: USA, 2008.
- (29) Bauer, H.; Burschkies, K. Sättigungsdrucke Einiger Senföle Und Sulfide. *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1935**, 68 (6), 1238–1243.
- (30) White, P. T.; Barnard-Smith, D. G.; Fidler, F. A. Vapor Pressure-Temperature Relationships of Sulfur Compounds Related to Petroleum. *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44 (6), 1430–1438.
- (31) Sawaya, T.; Mokbel, I.; Rauzy, E.; Saab, J.; Berro, C.; Jose, J. Experimental Vapor Pressures of Alkyl and Aryl Sulfides: Prediction by a Group Contribution Method. *Fluid Phase Equilib* **2004**, 226, 283–288.
- (32) Sauer, S. G.; Chapman, W. G. A Parametric Study of Dipolar Chain Theory with Applications to Ketone Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42 (22), 5687–5696.
- (33) Rozmus, J.; de Hemptinne, J.-C.; Mougin, P. Application of GC-PPC-SAFT EoS to Amine Mixtures with a Predictive Approach. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 303 (1), 15–30.
- (34) de Villiers, A. J.; Schwarz, C. E.; Burger, A. J. Improving Vapour-liquid-Equilibria Predictions for Mixtures with Non-Associating Polar Components Using sPC-SAFT Extended with Two Dipolar Terms. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 305 (2), 174–184.
- (35) Giles, N. F.; Wilson, L. C.; Wilson, G. M.; Wilding, W. V. Phase Equilibria on Eight Binary Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42 (6), 1067–1074.
- (36) Haimi, P.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Alopaeus, V. Infinite Dilution Activity Coefficient and Vapour Liquid Equilibrium Measurements for Dimethylsulphide and Tetrahydrothiophene with Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib* **2010**, 295 (1), 17–25.
- (37) Haimi, P.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Pakkanen, M.; Aittamaa, J.; Keskinen, K. I. Isothermal Binary Vapour-liquid Equilibrium for Butanes and Butenes with Dimethylsulphide. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 266 (1–2), 143–153.
- (38) Sapei, E.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Pakkanen, M.; Keskinen, K. I.; Alopaeus, V. Vapor-liquid Equilibrium Measurements of Dimethylsulfide, +ethanol, +dimethylether, +methylacetate with a Static Total Pressure Method. *Fluid Phase Equilib* **2013**, 355, 34–39.

- (39) Sapei, E.; Zaytseva, A.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Aittamaa, J. Vapor–Liquid Equilibrium for Binary System of Diethyl Sulfide + N-Hexane at (338.15 and 323.15) K and Diethyl Sulfide + 1-Hexene at (333.15 and 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52 (2), 571–576.
- (40) Sapei, E.; Zaytseva, A.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Aittamaa, J. Vapor–Liquid Equilibrium for Binary System of Diethyl Sulfide + N-Heptane and Diethyl Sulfide + 2,2,4-Trimethylpentane at (363.15 and 353.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52 (1), 192–198.
- (41) Sapei, E.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Pokki, J.-P.; Alopaeus, V. Phase Equilibria on Binary Systems Containing Diethyl Sulfide. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 301 (2), 200–205.
- (42) Kilner, J.; McBain, S. E.; Roffey, M. G. (Vapour+liquid) Equilibria of (methanethiol or Ethanethiol or Propan-1-Thiol or Butan-1-Thiol+ N-Hexane or N-Decane or Toluene or Water) for Mole Fractions $X = 0$ to 0.2 of Thiol at Temperatures between 323 and 373 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1990**, 22 (2), 203–210.
- (43) Ferhat-Hamida, Z.; Philippe, R.; Merlin, J. C. Thermodynamic Properties of Binary Mixtures Containing Thiaalkanes. I. Excess Enthalpies of N-Thiaalkane + N-Alkane Mixtures. *J. Chim. Phys.* **1979**, 76 (2), 130.
- (44) Letcher, T. M.; Bricknell, B. C. Calorimetric Investigation of the Interactions of Some Hydrogen-Bonded Systems at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41 (2), 166–169.
- (45) Allred, G. C.; Beets, J. W.; Parrish, W. R. Excess Properties for 1-Butanethiol + Heptane, + Cyclohexane, + Benzene, and + Toluene. 2. Excess Molar Enthalpies at 283.15, 298.15, and 333.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40 (5), 1062–1066.
- (46) NguyenHuynh, D.; Passarello, J.-P.; de Hemptinne, J.-C.; Tobaly, P. Extension of Polar GC-SAFT to Systems Containing Some Oxygenated Compounds: Application to Ethers, Aldehydes and Ketones. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 307 (2), 142–159.
- (47) Auger, E. Equilibres de Phases Des Fluides Oxygénés Issus Du Traitement Thermochimique de La Biomasse Lignocellulosique, Université Paris XIII: Paris, France, 2012.
- (48) Tihic, A.; Kontogeorgis, G. M.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Constantinou, L. A Predictive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State: Application to Polymer Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (15), 5092–5101.
- (49) von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42 (5), 1098–1105.
- (50) Tihic, A. Group Contribution sPC-SAFT Equation of State, Technical University of Denmark: Kgs. Lyngby, Denmark, 2008.
- (51) Gubbins, K. E.; Twu, C. H. Thermodynamics of Polyatomic Fluid mixtures—I Theory. *Chem. Eng. Sci.* **1978**, 33 (7), 863–878.
- (52) Twu, C. H.; Gubbins, K. E. Thermodynamics of Polyatomic Fluid mixtures—II: Polar, Quadrupolar and Octopolar Molecules. *Chem. Eng. Sci.* **1978**, 33 (7), 879–887.
- (53) Nelder, J. A.; Mead, R. A Simplex Method for Function Minimization. *Comput. J.* **1965**, 7 (4), 308–313.
- (54) Marquardt, D. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, 11 (2), 431–441.
- (55) Kraska, T.; Gubbins, K. E. Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35 (12), 4727–4737.
- (56) Kiselev, S. B.; Ely, J. F. Crossover SAFT Equation of State: Application for Normal Alkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38 (12), 4993–5004.

- (57) Mi, J.; Tang, Y.; Zhong, C.; Li, Y.-G. Prediction of Global Vapor–Liquid Equilibria for Mixtures Containing Polar and Associating Components with Improved Renormalization Group Theory. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (43), 20546–20553.
- (58) Privat, R.; Gani, R.; Jaubert, J.-N. Are Safe Results Obtained When the PC-SAFT Equation of State Is Applied to Ordinary Pure Chemicals? *Fluid Phase Equilib* **2010**, *295* (1), 76–92.
- (59) Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27* (6), 1197–1203.
- (60) Mathias, P. M.; Copeman, T. W. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilib* **1983**, *13*, 91–108.
- (61) Huron, M.-J.; Vidal, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilib* **1979**, *3* (4), 255–271.
- (62) Michelsen, M. L. A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilib* **1990**, *60* (1–2), 213–219.
- (63) Dahl, S.; Michelsen, M. L. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State. *AIChE J.* **1990**, *36* (12), 1829–1836.
- (64) Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26* (11), 2274–2286.
- (65) Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* **1975**, *21* (1), 116–128.
- (66) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441–451.
- (67) Weidlich, U.; Gmehling, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and γ_{∞} . *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26* (7), 1372–1381.
- (68) Kontogeorgis, G. M.; Folas, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*; Wiley: Chichester, U.K., 2010.
- (69) Simulis Thermodynamics version 2.0.4, ProSim SA, Labège, France.
- (70) Soo, C.-B.; El Ahmar, E.; Coquelet, C.; Ramjugernath, D.; Richon, D. Vapor–liquid Equilibrium Measurements and Modeling of the N-Butane + Ethanol System from 323 to 423 K. *Fluid Phase Equilib* **2009**, *286* (1), 79–87.
- (71) Houriez, C. Communication Personnelle. **2014**.
- (72) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09 Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, USA, 2009.
- (73) González, L.; Mó, O.; Yáñez, M. Density Functional Theory Study on Ethanol Dimers and Cyclic Ethanol Trimers. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (9), 3855–3861.
- (74) Wennmohs, F.; Staemmler, V.; Schindler, M. Theoretical Investigation of Weak Hydrogen Bonds to Sulfur. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (6), 3208–3218.
- (75) Kleiner, M.; Sadowski, G. Modeling of Polar Systems Using PCP-SAFT: An Approach to Account for Induced-Association Interactions. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (43), 15544–15553.
- (76) Grenner, A.; Tsvintzelis, I.; Economou, I. G.; Panayiotou, C.; Kontogeorgis, G. M. Evaluation of the Nonrandom Hydrogen Bonding (NRHB) Theory and the Simplified Perturbed-Chain–Statistical Associating Fluid Theory (sPC-SAFT). 1. Vapor–Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (15), 5636–5650.

- (77) NguyenHuynh, D.; Falaix, A.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Predicting VLE of Heavy Esters and Their Mixtures Using GC-SAFT. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 264 (1–2), 184–200.
- (78) Oracz, P. *Int DATA Ser Sel Data Mix. Ser A* **1986**, No. 2, 72–11.
- (79) Wang, C.; Li, H.; Zhu, L.; Han, S. Isothermal and Isobaric Vapor + Liquid Equilibria of N,N-Dimethylformamide + N-Propanol + N-Butanol. *Fluid Phase Equilib* **2001**, 189 (1–2), 119–127.
- (80) Mara, K.; Bhethanabotla, V. R.; Campbell, S. W. Total Pressure Measurements for 1-Propanol + 1-Pentanol, 1-Propanol + 2-Pentanol, 2-Propanol + 1-Pentanol, and 2-Propanol + 2-Pentanol at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib* **1997**, 127 (1–2), 147–153.
- (81) Singh, J.; Benson, G. C. Vapor–liquid Equilibrium Studies of N-Propanol–n-Decanol Mixtures. *Can. J. Chem.* **1968**, 46 (12), 2065–2069.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a pour objectif de développer un modèle prédictif (l'EdE GC-PC-SAFT) pour étudier les composés soufrés. Pour ce faire, un minimum de données expérimentales (souvent de type ELV de corps purs et de mélanges) est indispensable pour ajuster les paramètres de groupes et valider le modèle. Néanmoins, les données d'ELV pour les mélanges de composés soufrés sont rares dans la littérature. Nous supposons que cela est lié à un manque de méthodes expérimentales adaptées.

La première étape consiste à développer un dispositif expérimental innovant pour des mesures d'ELV des mélanges d'intérêt pour une plage de pressions comprises entre 0,1 et 10 bar, d'après notre recherche bibliographique. Le principe de mesure du dispositif repose sur la méthode statique-analytique. L'innovation repose sur les améliorations des systèmes d'échantillonnage. Nous avons validé le dispositif en étudiant 4 systèmes binaires connus (*n*-butane + éthanol, *n*-pentane + 1-butanol, diéthyle sulfure + *n*-butane et diéthyle sulfure + éthanol). Différentes techniques ont été utilisées dans la littérature pour étudier ces systèmes. Nous avons constaté de bonnes cohérences entre les données fournies par le nouveau dispositif et celles issues de la littérature. Toutefois, notre dispositif possède des avantages tels que la détermination des diagrammes de phases complets (PT_{xy}) dans la plage de basse et moyenne pressions et une consommation relativement faible de produits chimiques. Le volume minimum du liquide nécessaire est de 15 mL. De nouvelles données (un système binaire 1-pentanethiol + 1-pentanol et un système ternaire *n*-hexane + 1-pentanethiol + 1-pentanol) ont été ensuite mesurées pour le développement du modèle prédictif choisi.

L'EdE PC-SAFT couplée avec la méthode de contribution de groupes de Tamouza et al. a été choisie pour étudier deux familles représentatives de composés soufrés au cours de ce travail : les sulfures et les 1-mercaptans. Nous avons pris en considération la polarité des molécules en incluant un terme dipolaire de Jog et Chapman. Les nouveaux paramètres des groupes S et SH ont été ajustés sur les corps purs des sulfures et des 1-mercaptans. L'EdE GC-PC-SAFT a montré sa capacité de bien corrélérer et prédire les propriétés thermodynamiques des corps purs (en général, DAM $P_{sat} < 5\%$, DAM $\rho_{liq.sat} < 2\%$, DAM $h_{vapr} < 5\%$ et DAM $c_{sat} < 5\%$). Avec les paramètres de groupes obtenus, les propriétés de mélanges (ELV et enthalpies de mélange) ont été prédites sans utiliser de paramètre d'interaction binaire ($k_{ij}=0$). Les pressions de bulle de mélanges ont été prédites avec des DAMs généralement inférieures à 5%. Les prédictions des enthalpies de mélange sont correctes d'un point de vue qualitatif mais ont montré plus de déviations (en général DAM de l'ordre de

10%). En comparaison avec l'EdE SRK-MHV2-UNIFAC, notre modèle a montré des performances similaires voir supérieures.

Les résultats donnés par l'EdE GC-PC-SAFT sur les deux familles de composés soufrés sont prometteurs. Il faut noter que, toutes les prédictions effectuées sur les propriétés de mélanges sont dispensés de paramètre d'interaction binaire. Ceci est un avantage non négligeable pour l'utilisation de notre modèle par rapport aux modèles prédictifs de type UNIFAC. Ces derniers nécessitent essentiellement des paramètres d'interaction, par conséquent des données de mélanges pour l'ajustement.

Cette thèse nous offre de nombreuses perspectives. Au niveau expérimental, nous pourrions poursuivre l'obtention de nouvelles données d'ELV à basse et moyenne pressions, dans de divers contextes d'application tels que la réfrigération, la pétrochimie, le captage du CO₂ par solvant, la pharmacie, les biocarburants, etc. Le nouveau système d'échantillonnage pour la phase liquide pourra être utilisé pour des mesures d'équilibres liquide-liquide et liquide-liquide-vapeur.

Quant à l'EdE GC-PC-SAFT, il serait intéressant d'apporter de nouvelles considérations (ex. ajustement du moment dipolaire, nouvelle approche pour la solvation, application de l'approche par segment hétérogène etc.) pour éventuellement améliorer la capacité prédictif du modèle. Nous avons aussi l'intérêt d'introduire plus de groupes paramétrés, dans l'objectif d'élargir le champ d'application du modèle.

Annexes

A. Les deux schémas éventuels pour l'échantillonnage à $P < P_{GV}$

Nous présente plus de détails sur les deux schémas proposés pour pouvoir échantillonner les phases lorsque la pression de la cellule est inférieure à la pression du gaz vecteur (P_{GV}) du chromatographe en phase gazeuse (CPG). Toutefois, ces deux schémas n'ont pas été retenus pour le développement du nouveau dispositif. Les discussions seront présentées.

A.1. Schéma 1

A.1.1. Le Principe du schéma

Le premier schéma (voir la Figure A-1) comporte deux cellules : une cellule (tube en saphir) à volume constant (CE1) et une cellule équipée d'un piston à double tige (CE2). Les deux cellules constituent la cellule d'équilibre du dispositif. Elles sont placées côte à côte dans le sens de la hauteur et reliées entre elles par deux vannes (V_1 et V_2). Les différents capteurs (sondes de température et capteurs de pression) sont connectés à la cellule CE1. Les échantillonneurs ROLSITM sont disposés sur la cellule CE2.

Les composés chimiques peuvent être introduits via les vannes V_3 , V_4 et V_5 dans la cellule CE1. Cette cellule est munie d'un agitateur pour, d'une part, assurer l'homogénéité de chaque phase et, d'autre part, permettre d'atteindre plus rapidement de l'équilibre thermodynamique.

La cellule CE2 comprend un cylindre et un piston à double tige. Ce piston sépare le cylindre en deux compartiments isolés. Il est piloté par un vérin à double effet (VDE). L'intérêt d'un piston à double tige est d'éviter, lors de son déplacement (V_1 et V_2 ouvertes), la variation du volume total du système (volumes de CE1 et CE2) et par conséquent, celle de la pression.

Lors de l'échantillonnage, les vannes V_1 et V_2 sont fermées et les deux phases sont comprimées, l'une après l'autre, pour atteindre une pression supérieure à celle du gaz vecteur du CPG. Si la compression de la phase vapeur n'est pas suffisante pour obtenir un état monophasique liquide pour le prélèvement, la phase vapeur pourra être localement surchauffée afin d'atteindre un état monophasique vapeur. La vapeur surchauffée sera ensuite échantillonnée.

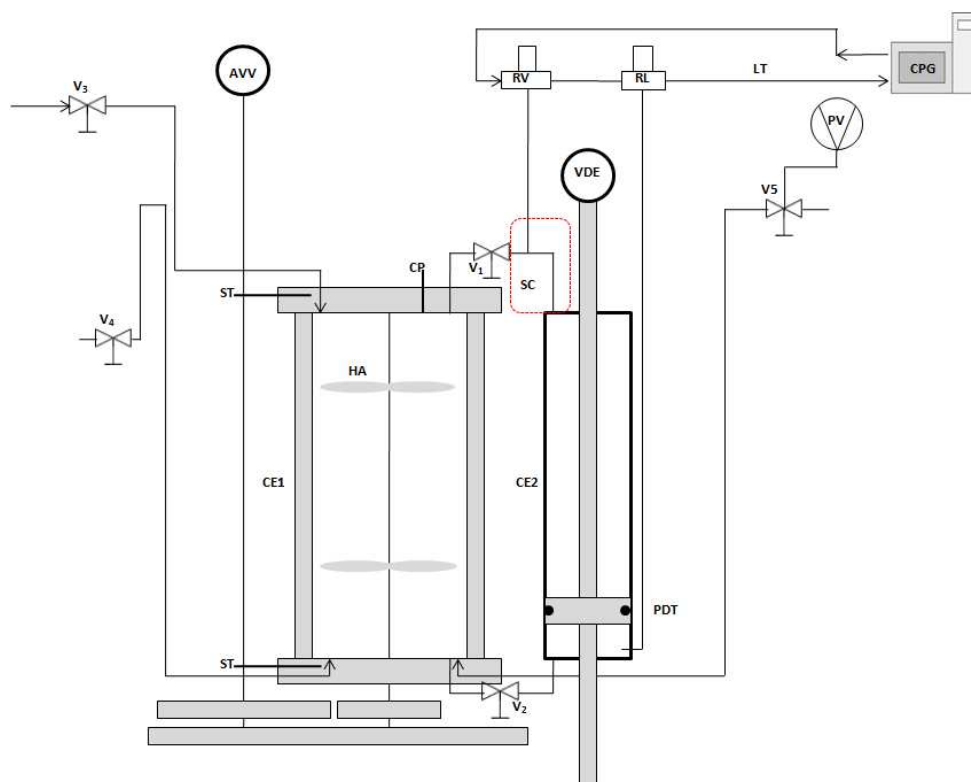


Figure A-1. Le schéma 1 proposé pour l'échantillonnage à $P < P_{GV}$. AVV : Agitateur à vitesse variable ; CE1 : Cellule à volume constant ; CE2 : Cellule équipée d'un piston à double tige ; CP : Capteur de pression ; CPG : Chromatographe en phase gazeuse ; HA : Hélices de l'agitateur ; LT : Ligne de transfert ; PDT : Piston à double tige ; PV : Pompe à vide ; RL : ROLSITM liquide ; RV : ROLSITM vapeur ; SC : Système chauffant ; ST : Sonde de température ; V_i : Vannes ; VDE : Vérin à double effet.

A.1.2. Protocole expérimental

1. Mettre sous vide les deux cellules. Fermer les vannes V_1 et V_2 .
2. Introduire dans la cellule CE1 le composé 1. Actionner l'agitateur.
3. Réguler la température du bain liquide à celle d'étude. Relever la tension de vapeur du composé 1 après stabilisation de la température et de la pression.
4. Ajouter le composé 2.
5. Lorsque la pression dans la cellule CE1 est inférieure ou voisine de la pression du gaz vecteur, ouvrir les vannes V_1 et V_2 . Faire continuellement déplacer le piston pour bien purger la cellule CE2.
6. L'équilibre est considéré atteint lorsque la pression se stabilise. Relever la température et la pression, positionner le piston en position basse (voir la Figure A-1) et fermer les vannes V_1 et V_2 .
7. Comprimer la phase liquide jusqu'à ce que la pression soit supérieure à celle du gaz vecteur. Échantillonner la phase liquide en utilisant le ROLSITM liquide (RL).

8. Comprimer la phase vapeur jusqu'à ce que la pression soit supérieure à celle du gaz vecteur² et que la phase vapeur atteigne un état monophasique liquide. Si la compression n'est pas suffisante, surchauffer localement et de manière homogène la phase vapeur pour obtenir un état monophasique vapeur. Échantillonner la phase vapeur en utilisant le ROLSITM vapeur (RV).
9. Ouvrir les vannes V_1 et V_2 . Répéter les étapes de 4 à 8 pour mesurer les autres points d'ELV.
10. Une fois que les mesures sont terminées, vider les deux cellules. Mettre sous vide les cellules d'équilibre et d'échantillonnage.

A.1.3. Discussion

D'un point de vue sécurité, il faudrait concevoir une cellule d'équilibre de quelques dizaines de ml pour les composés soufrés (tous ceux qui sont concernés dans le cadre de la thèse sont toxiques). Le pré-dimensionnement (présenté dans le paragraphe A.1.4) nous donne un volume total d'environ 90mL.

Par ailleurs, deux autres échantillonneurs ROLSITM pourraient être directement disposés sur la cellule CE1 pour des mesures dont la pression d'équilibre. Dans ce cas, les vannes V_1 et V_2 sont fermées pendant toutes les mesures.

L'un des inconvénients principaux de ce dispositif est le prélèvement de la phase vapeur. Elle est échantillonnée depuis la cellule à volume variable. Lors de prélèvement, nous devons réduire le volume de la cellule et obtenir ainsi une pression légèrement supérieure à la pression du gaz vecteur, tout en conservant le mélange à l'état monophasique. Dans le cas de compression à l'état liquide, vu la grande variation entre v_{vap} et v_{liq} , la compression n'est pas réalisable pour tout système par la cellule CE2 pré-dimensionnée. Une alternative est de surchauffer la phase vapeur parallèlement à la compression afin d'atteindre un état monophasique vapeur. Cependant, la température de surchauffe peut être de l'ordre de 100 K. La surchauffe locale et homogène de 100 K n'est pas évidente d'effectuer. Le détail des calculs est présenté dans le paragraphe A.1.5.

A.1.4. Pré-dimensionnement du schéma 1

Nous proposons le pré-dimensionnement du schéma 1 présenté dans la Figure A-2 : diamètre de CE1 $D_1=30$ mm ; hauteur de CE1 et CE2 $H=100$ mm ; diamètre de CE2 $D_2=20$ mm ; diamètre de la tige du piston $d_2=5$ mm ; hauteur du piston $h=30$ mm ; diamètre du tube $d_{tube}=0,5$ mm ; longueur du tube $L_{tube}=20$ cm.

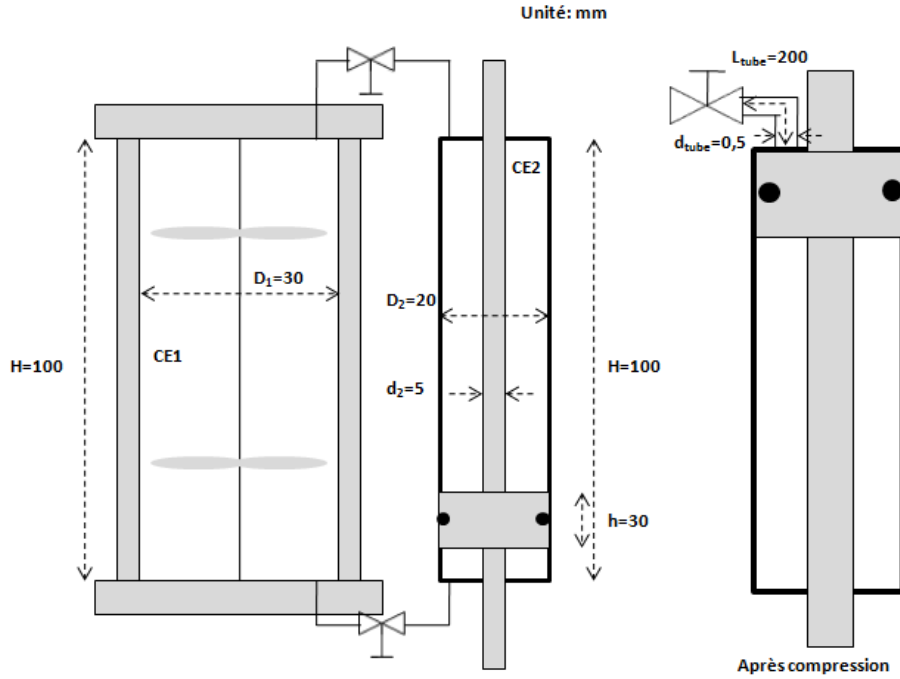


Figure A-2. Pré-dimensionnement du schéma 1

Le volume de CE1 est calculé par :

$$V_{CE1} = \frac{1}{4} \pi D_1^2 H \approx 70 \text{ mL} \quad \text{Eq. A-1}$$

Le volume disponible de CE2 est calculé par :

$$V_{CE2} = \frac{1}{4} \pi (D_2^2 - d_2^2) (H - h) \approx 20 \text{ mL} \quad \text{Eq. A-2}$$

Le volume à l'intérieur du tube entre CE2 et V1 est calculé par :

$$V_{tube} = \frac{1}{4} \pi d_{tube}^2 L_{tube} \approx 40 \text{ } \mu\text{L} \quad \text{Eq. A-3}$$

Le volume total est donc environs 90 mL.

Nous définissons la notion du « **taux de compression τ** » : le rapport entre le volume initial V_{ini} de la vapeur dans la cellule et le volume final V_{fin} du fluide à $P > P_{GV}$. Avant la compression de la phase vapeur, lorsque le piston est en position basse, V_{ini} atteint son maximum V_{CE2} . Après la compression, le piston monte en position haute. Le fluide comprimé est complètement à l'intérieur du tube. V_{tube} correspond donc au volume minimum du fluide qui ne peut plus être comprimé par le piston. Le taux de compression maximum τ_{max} est le rapport entre V_{CE2} et V_{tube} :

$$\tau_{max} = \frac{V_{CE2}}{V_{tube}} \approx 500 \quad \text{Eq. A-4}$$

A.1.5. Prélèvement de la phase vapeur à basse pression par la compression

La phase vapeur est échantillonnée depuis une cellule à volume variable. Comme le ROLSITM ne peut échantillonner qu'à une pression supérieure à la pression du gaz vecteur ($P_{GV} = 3$ bar pour tous les calculs suivants), nous devons réduire le volume de la cellule et obtenir ainsi $P > P_{GV}$, tout en conservant le mélange à l'état monophasique.

Etant donné que la vapeur à échantillonner est dans les conditions d'équilibre thermodynamique, la compression entraîne un changement d'état. Lors d'une compression insuffisante, le mélange devient diphasique (illustré dans la Figure A-3). Ainsi l'échantillonnage de l'une des deux phases n'est pas représentatif par rapport à la phase vapeur initiale. Pour remédier à ce problème, nous envisageons d'effectuer la compression jusqu'à l'état liquide complet ou de surchauffer la phase vapeur durant la compression pour éviter l'apparition de liquide.

Considérons un système binaire concret $\text{CS}_2 + 1\text{-pentanol}$ ¹, présenté dans la Figure A-3. Ces données sont comprises dans la gamme de basse pression. Deux méthodes de traitement (compression isotherme et compression non isotherme) seront appliquées à cet exemple.

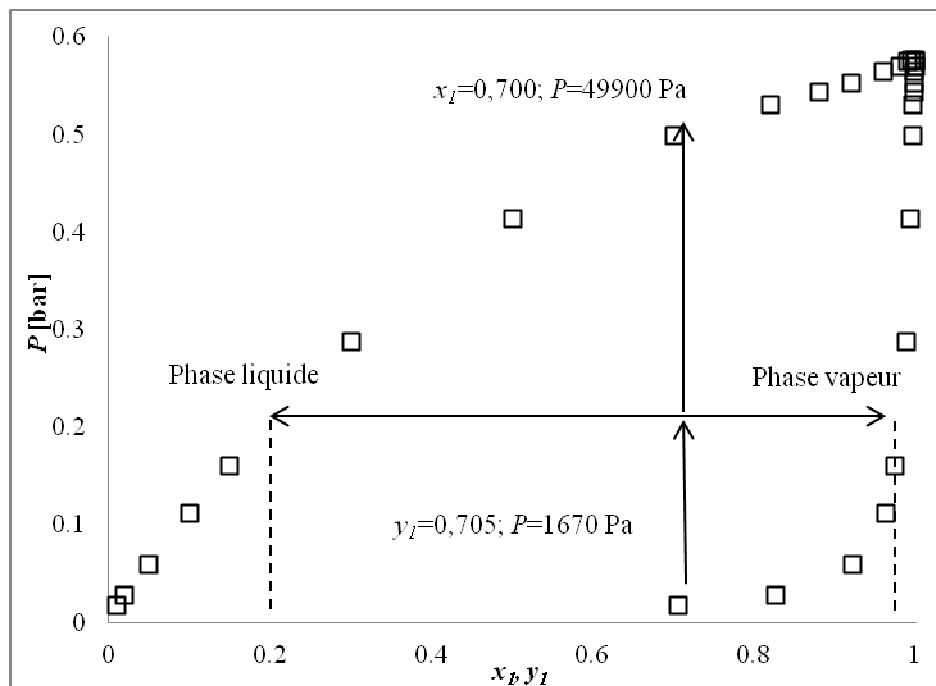


Figure A-3. Diagramme de phase du système : CS_2 (1) + 1-pentanol (2) à $303,15\text{ K}$ ¹

- Compression isotherme à l'état liquide

La phase vapeur dans la cellule d'équilibre a une composition $y_1 = 0,705$ ($P_{\text{ini}} = 1670\text{ Pa}$). Elle est comprimée jusqu'à disparition complète de la vapeur (le point de bulle correspondant).

La pression du liquide à l'état d'équilibre (i.e. P_{fin}) est de 49900 Pa ($P_{fin}/P_{ini}=29,9$). Par la suite, la compression du liquide pour atteindre $P_{GV}=3\text{bar}$ est relativement simple à réaliser, vu que le liquide est peu compressible.

Le rapport entre le volume de la vapeur avant la compression et le volume du liquide après la compression (i.e. taux de compression τ) est calculé de la manière suivante :

Le nombre de moles total de la phase vapeur à échantillonner n_{tot} est calculé par l'Eq. A-5 en présumant que la loi des gaz parfaits soit fiable à basse pression. Il reste constant tant que la vanne entre les cellules CE1 et CE2 reste fermés.

$$n_{tot} = \frac{P_{ini}V_{ini}}{RT_{ini}} \quad \text{Eq. A-5}$$

où $P_{ini}=1670$ Pa, $V_{ini} \approx 20$ mL d'après le pré-dimensionnement et $T_{ini}=303,15$ K.

Le calcul du volume du mélange liquide nécessite de connaître son volume molaire. Les volumes molaires des deux corps purs (CS_2 et 1-pentanol) à 303,15 K sont calculés par les corrélations du DIPPR². Le volume molaire du mélange est estimé par une relation simple en présumant que le volume d'excès est négligeable :

$$n_{tot} = \frac{P_{ini}V_{ini}}{RT_{ini}} \quad \text{Eq. A-6}$$

où v_{mel} , v_{CS_2} et $v_{1\text{-pentanol}}$ sont respectivement les volumes molaires liquides du mélange, du CS_2 pur et du 1-pentanol pur à 303,15 K.

Le taux de compression τ est calculé par l'Eq. A-7 :

$$\tau = \frac{V_{ini}}{V_{fin}} = \frac{V_{ini}}{n_{tot}v_{mel}} \quad \text{Eq. A-7}$$

Le taux de compression obtenu est de l'ordre de 20000. Il est significativement plus grand que le taux de compression maximum évoqué auparavant ($\tau_{max}=500$). Ce taux est aussi considérablement plus grand que le rapport de pression ($P_{fin}/P_{ini}=29,8$).

Le calcul montre que la compression isotherme n'est pas réalisable pour cet exemple concret. Essayons de généraliser le calcul pour d'autres systèmes. Les relations de base durant la compression de la phase vapeur sont listées ci-dessous :

$$n_{tot} = n_{liq} + n_{vap} \quad \text{Eq. A-8}$$

$$V_{tot} = V_{liq} + V_{vap} \quad \text{Eq. A-9}$$

$$V_{liq} = v_{liq}n_{liq} \quad \text{Eq. A-10}$$

$$V_{vap} = v_{vap}n_{vap} \quad \text{Eq. A-11}$$

En substituant V_{liq} et V_{vap} à l'aide des équations Eq. A-10 et Eq. A-11, l'Eq. A-9 est exprimée par :

$$V_{tot} = v_{liq}n_{liq} + v_{vap}n_{vap} \quad \text{Eq. A-12}$$

n_{liq} peut être substitué à l'aide de l'Eq. A-8. En regroupant les termes, nous obtenons :

$$V_{tot} = n_{tot}v_{liq} + n_{vap}(v_{vap} - v_{liq}) \quad \text{Eq. A-13}$$

Après la compression, toute la phase vapeur est à l'état liquide : n_{vap} est nul. Le volume final V_{fin} est égal à V_{tot} . La loi des gaz parfait est appliquée à basse pression. Avant la compression, le volume initial V_{ini} est donc exprimé par :

$$V_{ini} = \frac{n_{tot}RT_{ini}}{P_{ini}} \quad \text{Eq. A-14}$$

Le taux de compression τ peut donc s'exprimer par :

$$\tau = \frac{V_{ini}}{V_{fin}} = \frac{V_{ini}}{V_{tot}} = \frac{RT_{ini}}{P_{ini}v_{liq}} \quad \text{Eq. A-15}$$

Dans le cas d'une compression isotherme, T_{ini} reste constant et correspond à la température d'équilibre. P_{ini} est égale à la pression d'équilibre.

A partir de l'Eq. A-15, nous pouvons construire des abaques P - T en transformant l'Eq. A-15 en l'Eq. A-16. En fixant le taux de compression à son maximum ($\tau_{max}=500$) et en prenant de différentes valeurs de v_{liq} , nous traçons la variation de pression en fonction de température. Pour un mélange liquide ayant un volume molaire v_{liq} , la position du point d'équilibre par rapport à la droite P (en fonction de T) montre la faisabilité de la méthode d'échantillonnage au moyen de compression isotherme.

$$P = \frac{R}{\tau_{max}v_{liq}}T \quad \text{Eq. A-16}$$

Considérons l'exemple précédent : système binaire CS_2 + 1-pentanol à 303,15K. Nous traçons la courbe de pression en fonction de température (voir la Figure A-4) en fixant

$v_{liq}=75,2 \text{ mL.mol}^{-1}$ (estimé à $x_{CS_2}=0,705$). Le point expérimental ($P_{ini}=1670 \text{ Pa}$, $T_{ini}=303,15 \text{ K}$) est également placé sur la même figure.

Nous constatons que ce point se situe au-dessous de la droite. Ceci signifie que la compression de la phase vapeur à l'état liquide n'est pas possible par la cellule pré-dimensionnée. Si ce point se situait au-dessus de la droite, la compression serait théoriquement possible.

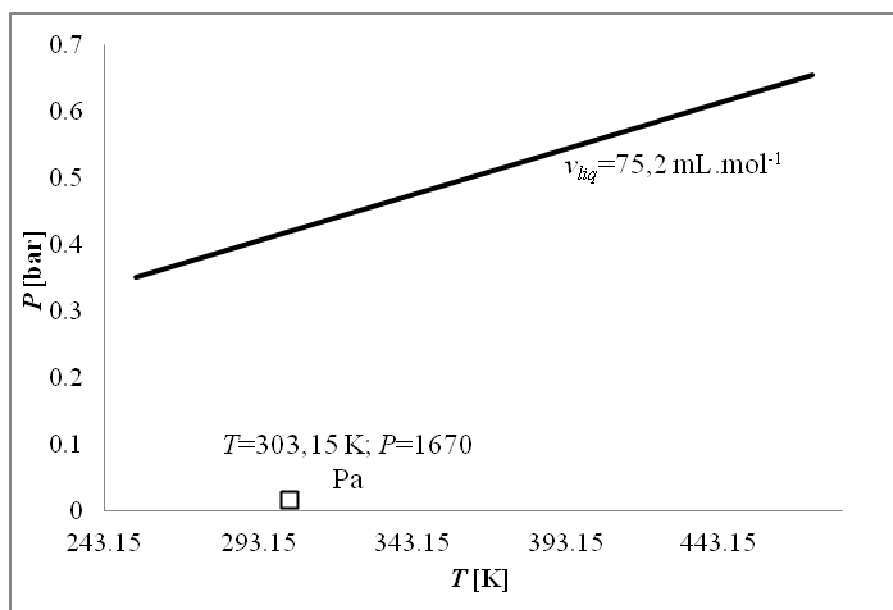


Figure A-4. Variation de pression en fonction de température du système CS_2 +1-pentanol à volume molaire constant

Considérons un autre système binaire diéthyle sulfure + 1-propanol à $358,15 \text{ K}$ ³. Nous traçons les deux droites de pression en fonction de température (voir la Figure A-5) à $v_{liq}=86,7$ et $116,9 \text{ mL.mol}^{-1}$ (volumes molaires du 1-propanol pur et du diéthyle sulfure pur à $358,15 \text{ K}$, calculés par les corrélations du DIPPR²). Les points expérimentaux sont placés sur la même figure.

Prenons l'hypothèse que le volume d'excès est négligeable pour ce système binaire. La droite de pression en fonction de température d'un mélange liquide est donc comprise entre les deux droites tracées à partir des v_{liq} des corps purs. Le fait que tous les points expérimentaux sont au-dessus des deux droites signifie que la compression de la phase vapeur à l'état liquide peut être théoriquement faite par la cellule pré-dimensionnée.

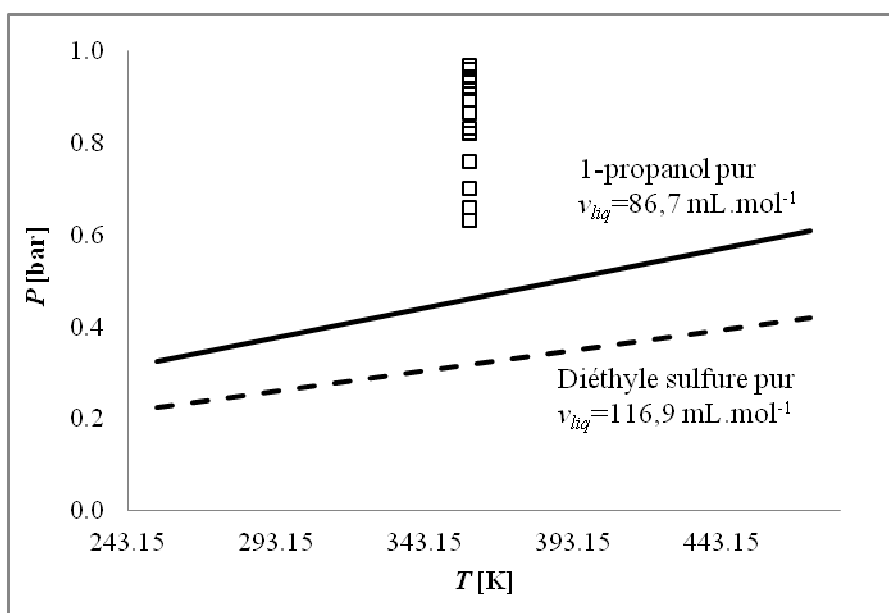


Figure A-5. Variation de pression en fonction de température du système diéthyle sulfure + 1-propanol à volume molaire constant.

Les exemples montrent la possibilité de comprimer, par une cellule à $\tau_{\max}=500$, la phase vapeur à échantillonner jusqu'à l'état liquide. Toutefois, la faisabilité dépend des systèmes étudiés.

- Compression combinée avec surchauffe

Comme mentionné précédemment, un changement de phase apparaîtra si la phase vapeur à échantillonner subit directement une compression. Pour que le mélange dans la cellule d'équilibre reste à l'état vapeur durant la compression, un système de surchauffe locale est envisageable. Il est primordial de bien définir la température de surchauffe dans l'objectif d'atteindre dépasser la pression du gaz vecteur ($P_{GV} = 3$ bar pour le calcul) sans produire du liquide.

Nous reprenons le système CS_2 + 1-pentanol. La phase vapeur dans la cellule d'équilibre a une composition $y_{\text{CS}_2}=0,705$ ($P_{\text{ini}}=1670$ Pa), $V_{\text{ini}}=20$ mL. Sans compression ($\tau=1$), il faudrait surchauffer la phase vapeur à 54458 K (par loi des gaz parfaits) pour atteindre P_{GV} . La surchauffe à cette température n'est pas envisageable dans notre cas. La compression est donc essentielle.

L'enveloppe de phases (diagramme P - T) de ce système à $z_{\text{CS}_2}=0,705$ est tracé par l'EdE Peng-Robinson ⁴ (voir la Figure A-6). Le paramètre d'interaction binaire k_{ij} ($=0,042$) est ajusté sur le set de données à 303,15 K ¹. La pression de rosée du mélange atteint 3 bar à $T=409,8$ K.

Nous proposons un traitement progressif pour la phase vapeur, c.-à-d., la phase vapeur est surchauffée de 20 K, comprimée jusqu'à ce que la première goutte apparaisse, surchauffée, comprimée etc. Le chemin de traitement est illustré sur la Figure A-6. Ce traitement évite le changement de phase durant la compression de la phase vapeur.

Au final, la phase vapeur est surchauffée à une température supérieure à 409,8 K (Nous fixons arbitrairement $T_{fin}=415$ K). Elle atteint la pression finale $P_{fin}=3$ bar sans apparition de liquide. Le taux de compression global est calculé par l'Eq. A-17 :

$$\tau = \frac{V_{ini}}{V_{fin}} = \frac{P_{fin}T_{ini}}{P_{ini}T_{fin}} \quad \text{Eq. A-17}$$

Nous obtenons un taux de compression $\tau=133$. Il est inférieur au taux maximum donné par le pré-dimensionnement ($\tau_{max}=500$).

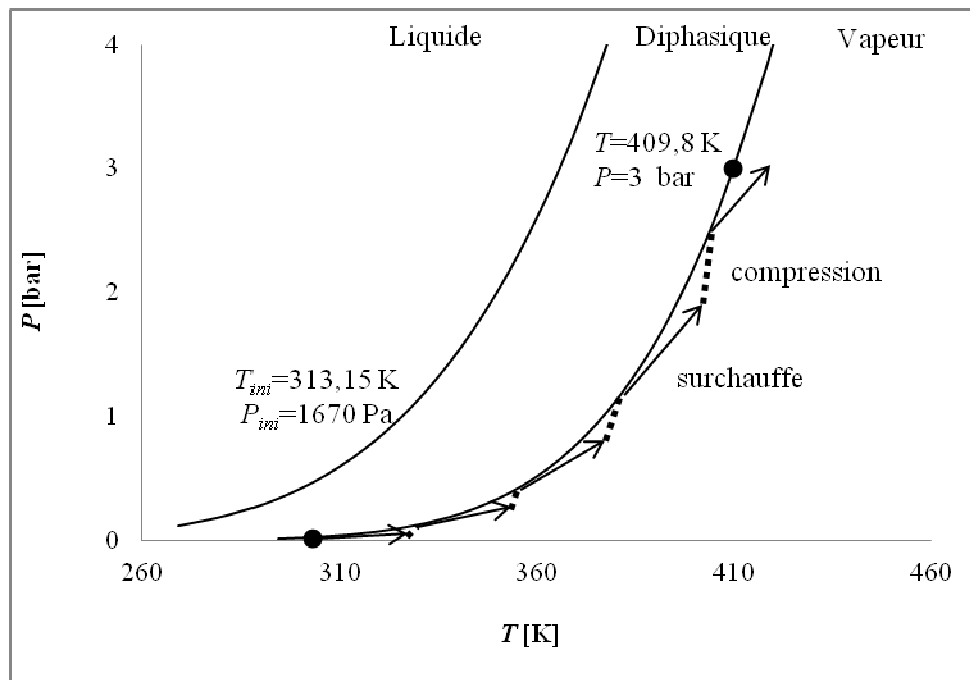


Figure A-6. Enveloppe de phases du système $CS_2 + 1\text{-pentanol}$ à $z_{CS_2}=0,705$. (—) EdE Peng-Robinson ($k_{ij}=0,042$) ; (→) surchauffe ; (····) compression.

Le calcul montre que la compression combinée avec la surchauffe permet théoriquement à la phase vapeur d'atteindre les conditions de prélèvement. En revanche, la surchauffe locale et homogène de plus de 100 K n'est pas évident de réaliser.

A.2. Schéma 2

A.2.1. Le Principe du schéma 2

Nous avons repris la technique dynamique-analytique dans le schéma 2 afin de séparer les deux phases. Ce schéma (voir la Figure A-7) comporte une cellule d'équilibre (tube en saphir) à volume constant (CE) et deux circuits respectivement pour les deux phases.

La cellule d'équilibre et ses capteurs de mesure sont les mêmes que ceux décrits dans le schéma 1. En revanche, au lieu de mettre en place une seule cellule équipée d'un piston à double tige, le schéma 2 fait circuler chaque phase à l'aide des pompes de circulation (PCL et PCV). L'échantillonnage s'effectue dans les deux chambres PVT indépendantes (i.e. deux cellules à volume variable).

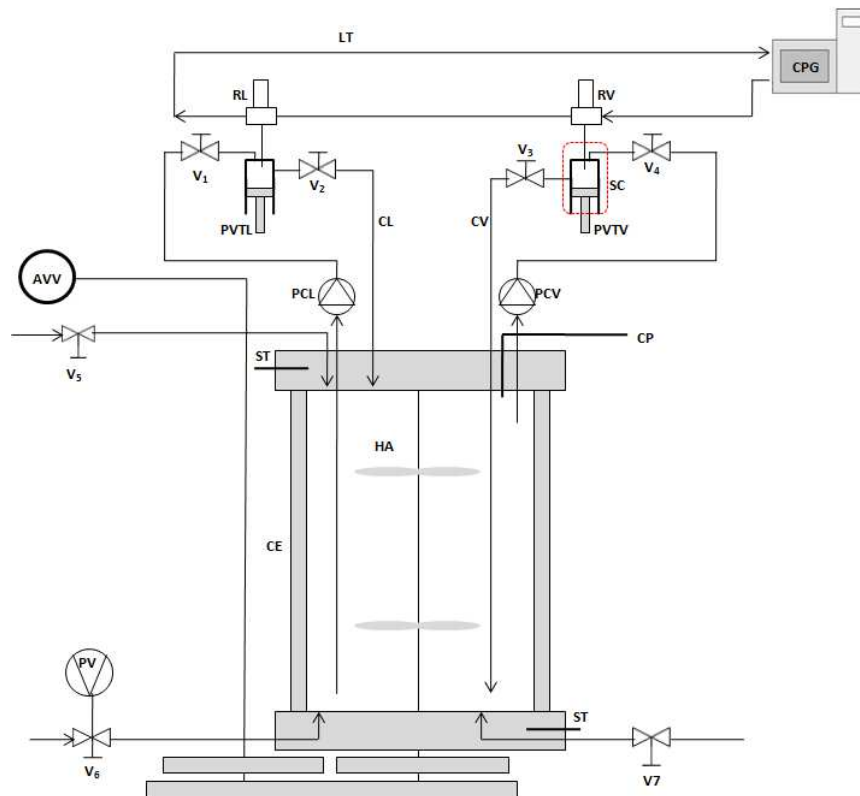


Figure A-7. Le schéma 2 proposé pour l'échantillonnage à $P < P_{GV}$. AVV : Agitateur à vitesse variable ; CE : Cellule d'équilibre ; CL : Circuit de la phase liquide ; CP : Capteur de pression ; CPG : Chromatographe en phase gazeuse ; CV : Circuit de la phase vapeur ; HA : Hélices de l'agitateur ; LT : Ligne de transfert ; PCL : pompe de circulation liquide ; PCV : pompe de circulation vapeur ; PV : Pompe à vide ; PVTL : Chambre PVT liquide ; PVTV : Chambre PVT vapeur ; RL : ROLSITM liquide ; RV : ROLSITM vapeur ; SC : Système chauffant ; ST : Sonde de température ; V_i : Vanne.

Le principe de la méthode d'échantillonnage est identique à celui du schéma 1. Chacune des deux chambre PVT (PVTL et PVTV) est munie d'un piston et de deux vannes (V_1 et V_2 pour PVTL ; V_3 et V_4 pour PVTV).Après l'arrêt de la circulation et la fermeture des vannes

(V1, V2) et/ou (V3, V4), les pistons sont actionnés, les phases sont comprimées jusqu'à l'obtention un état monophasique liquide et échantillonnées par les ROLSITM. Une surchauffe est également prévue pour le prélèvement de la phase vapeur.

A.2.2. Protocole expérimental

1. Mettre sous vide la cellule d'équilibre (CE) et les deux circuits (CL et CV). Vérifier le positionnement des pistons. Ils doivent être en position basse afin de retenir suffisamment de la phase liquide/vapeur à échantillonner. Fermer les vannes V₁, V₂, V₃ et V₄.
2. Introduire dans la cellule CE le composé 1. Actionner l'agitateur.
3. Réguler la température du bain liquide à la température d'étude. Après la stabilisation de la température et de la pression, relever la tension de vapeur du composé 1.
4. Ajouter le composé 2.
5. Ouvrir les vannes V₁, V₂, V₃ et V₄. Actionner les pompes de circulation. Attendre l'équilibre thermodynamique. Il est considéré atteint lorsque la pression se stabilise.
6. Lorsque l'équilibre est atteint, relever la température et la pression, arrêter les pompes de circulation (PCL et PCV) et fermer les vannes V₁, V₂, V₃ et V₄.
7. Lorsque la pression d'équilibre est inférieure ou voisine de la pression du gaz vecteur, actionner le piston de la chambre PVT_L jusqu'à ce que la pression soit supérieure à celle du gaz vecteur. Echantillonner la phase liquide en utilisant le ROLSITM liquide.
8. Actionner le piston de la chambre PVT_V jusqu'à ce que la pression soit supérieure à celle du gaz vecteur et que la phase vapeur atteigne à un état monophasique liquide. Si la compression n'est pas suffisante, surchauffer localement la phase vapeur pour obtenir un état monophasique vapeur. Echantillonner la phase vapeur en utilisant le ROLSITM vapeur.
9. Remettre les pistons à leurs positions initiales. Ouvrir les vannes V₁, V₂, V₃ et V₄, et redémarrer les pompes.
10. Répéter les étapes de 4 à 9 pour mesurer les autres points d'ELV.
11. Une fois que les mesures sont terminées, vider la cellule d'équilibre et les deux circuits. Mettre l'ensemble sous vide.

A.2.3. Discussion

Les calculs dans le paragraphe A.1.5 ont démontré la difficulté de prélèvement de la phase vapeur par la cellule CE2 dans le schéma 1. Par rapport au schéma 1, le schéma 2 utilise deux cellules à volume variable (chambre PVT) distinctes pour effectuer les

prélèvements. Cela permettrait d'optimiser le dimensionnement de la chambre PVTV. En effet, une cellule à plus grand volume permettrait de prélever plus de phase vapeur, et par la suite de faciliter l'échantillonnage de la phase vapeur via la compression à l'état monophasique. En revanche, il est difficile de prévoir une surchauffe locale et homogène.

Cependant, les inconvénients liés à la mise en circulation de phases ont été mentionnés dans le Chapitre 2. De plus, il est indispensable que les pompes résistent la corrosion imposée par les composés soufrés pour la mise au point de ce dispositif.

B. Méthode de calcul de l'incertitude de mesures d'ELV

Dans ce paragraphe, les méthodes de calcul de l'incertitude seront présentées pour les mesures de pression, température et composition molaire. L'incertitude de mesures quantifie le doute apporté au résultat de mesure. Elle est une indication quantitative de la qualité de mesures et permet aux autres utilisateurs de pouvoir estimer la fiabilité des résultats.

Les incertitudes peuvent être regroupées en deux catégories selon la méthode de calcul :

- Les **incertitudes de type A** qui sont calculées par l'analyse statistique d'une série d'observations.
- Les **incertitudes de type B** qui sont calculées par d'autres méthodes.

Lorsqu'il existe plusieurs sources d'incertitudes pour une mesure, l'incertitude « composée » de la mesure s'exprime par une combinaison de toutes les sources d'incertitudes. Chacune de ces incertitudes est individuellement estimée. Afin de donner un niveau de confiance à l'incertitude « composée », elle peut être multipliée par un facteur d'élargissement.

B.1. Méthodes de calcul générales

Nous présentons ici les méthodes générales de calcul des incertitudes. Le cas de mesure d'ELV sera traité plus tard pour illustrer leur application.

B.1.1. Incertitude standard de type A

Afin de mieux estimer la vraie valeur d'un mesurande θ , N observations indépendantes peuvent s'effectuer sous les mêmes conditions de mesure. Les valeurs obtenues θ_k , ($k=1\dots N$) sont souvent différentes. La vraie valeur de θ est estimée par la moyenne $\bar{\theta}$ des θ_k obtenus :

$$\bar{\theta} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \theta_k \quad \text{Eq. B-1}$$

La distribution de l'erreur de mesure est considérée suivre la loi normale. L'incertitude standard de type A, $u(\theta)$, est calculée par l'Eq. B-2 :

$$u(\theta) = \sqrt{\frac{\sigma^2(\theta_k)}{N}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{k=1}^N (\theta_k - \bar{\theta})^2} \quad \text{Eq. B-2}$$

où $\sigma^2(\theta_k)$ est la variance des valeurs obtenues.

N.B. : L'incertitude standard de type A est généralement liée à la répétabilité de mesures. Il est donc noté « u_{rep} ».

B.1.2. Incertitude standard de type B

Lorsque la valeur de θ n'est pas obtenue à partir des observations répétées, son incertitude $u(\theta)$ est de type B. La méthode de calcul d' $u(\theta)$ est basée sur un jugement scientifique utilisant toutes les informations disponibles (telles que les données des mesures précédentes, la spécification de fabricants et de justification etc.). Par conséquent, la méthode de calcul varie selon la circonstance.

Dans le cadre de cette thèse, nous supposons que la distribution de probabilités de la valeur de θ suit la loi rectangulaire avec une borne supérieure θ^+ et une borne inférieure θ^- , c.à.d. la distribution de probabilités est uniforme dans l'intervalle $[\theta^-, \theta^+]$ et la probabilité est nulle en dehors de cet intervalle (voir la Figure B-1). La largeur de l'intervalle est noté $2a$.

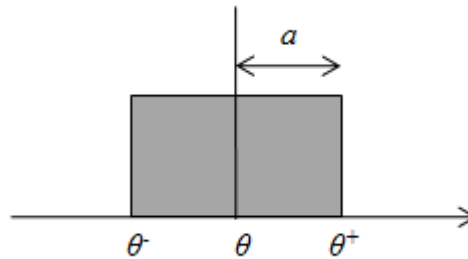


Figure B-1. Illustration de la distribution rectangulaire

L'incertitude standard de type B est calculée par l'Eq. B-3 :

$$u(\theta) = \frac{(\theta^+ - \theta^-)/2}{\sqrt{3}} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. B-3}$$

B.1.3. Incertitude standard composée

Si la mesure de la valeur de θ dispose de plusieurs sources d'incertitudes $u_k(\theta)$ ($k=1\dots N$), l'incertitude standard, dite « composée », $u_c(\theta)$ s'exprime par une combinaison de toutes les sources d'incertitudes (Eq. B-4). Chaque source d'incertitude est individuellement évaluée selon sa nature.

$$u_c(\theta) = \sqrt{\sum_{k=1}^N u_k^2(\theta)} \quad \text{Eq. B-4}$$

Lorsque θ est calculé par une relation mathématique (Eq. B-5), à partir des valeurs des autres mesurandes **indépendants** α_k , ($k=1\dots N$), la loi de propagation d'incertitudes (Eq. B-6) s'applique afin de calculer $u_c(\theta)$.

$$\theta = f(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_k, \dots \alpha_N) \quad \text{Eq. B-5}$$

$$u_c(\theta) = \sqrt{\sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_k} \right)^2 u^2(\alpha_k)} \quad \text{Eq. B-6}$$

Dans certains cas (ex.: les α_k sont des paramètres ajustés à partir des mêmes données expérimentales), les α_k sont significativement dépendants. Leur dépendance doit être prise en compte pour calculer $u_c(\theta)$. L'Eq. B-6 devient :

$$u_c(\theta) = \sqrt{\sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_k} \right)^2 u^2(\alpha_k) + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \frac{\partial f}{\partial \alpha_k} \frac{\partial f}{\partial \alpha_l} u(\alpha_k, \alpha_l)} \quad \text{Eq. B-7}$$

Où $u(\alpha_k, \alpha_l)$ est la covariance entre α_k et α_l . La covariance (comprise entre -1 et +1) qualifie la dépendance entre deux variables. Elle est nulle si les deux variables sont indépendants.

B.1.4. Incertitude élargie

Bien que l'incertitude composée u_c puisse déjà représenter l'incertitude d'une mesure, nous élargissons l'intervalle d'incertitude afin de lui confier un niveau de confiance. Ceci nous conduit à l'incertitude élargie (U) :

$$U = k u_c \quad \text{Eq. B-8}$$

Où k est le facteur d'élargissement.

La valeur de k dépend du niveau de confiance et de la loi de distribution que suit l'erreur de mesure. $k = 2$ donne un niveau de confiance d'environ 95%, si la distribution de l'erreur de mesure suit la loi normale, alors que pour obtenir le même niveau de confiance, $k=1,65$ si l'erreur de mesure suit la loi rectangulaire. Les deux lois de distribution sont toutes employées. Du point de vue pratique, $k = 2$ est choisie pour tout calcul des incertitudes élargies dans le cadre de calcul des incertitudes, pour donner un niveau de confiance au moins de 95%.

B.2. Cas de mesures d'ELV

Dans le cadre de la thèse, des mesures des ELV, par conséquent de P , T et x , sont effectuées. En analysant les différentes sources d'incertitudes, nous décrirons les méthodes de calcul des incertitudes correspondantes.

B.2.1. Méthodes de calcul d' $u(P)$ et d' $u(T)$

Les méthodes de calcul d' $u(P)$ et d' $u(T)$ sont identiques. Les appareils de mesures (capteurs de pression et sondes de platine) sont étalonnés. Une expression polynomiale (souvent d'ordre 1 ou d'ordre 2) est établie pour relier la valeur lue par l'appareil en la valeur de l'étalon. Deux sources d'incertitudes d' $u(P)$ sont identifiées :

- l'incertitude standard due à la répétabilité de mesures : $u_{rep}(P)$
- l'incertitude standard due à l'étalonnage : $u_{etl}(P)$.

L'incertitude u_{etl} est composée de deux incertitudes :

- l'incertitude standard de l'étalon : u_{ref} , obtenue par un organisme agréé (ex. Laboratoire National de métrologie et d'Essais).
- l'incertitude standard liée à l'expression polynomiale : u_{corr} .

A l'aide de l'Eq. B-4, $u(P)$ peut donc être exprimé par :

$$u(P) = \sqrt{u_{rep}^2(P) + u_{etl}^2(P)} = \sqrt{u_{rep}^2(P) + u_{ref}^2(P) + u_{corr}^2(P)}U = ku_c \quad \text{Eq. B-9}$$

Les incertitudes $u_{ref}(P)$, $u_{corr}(P)$ et $u_{rep}(P)$ sont individuellement calculées.

B.2.1.1. Méthode de calcul d' $u_{rep}(P)$

L'incertitude liée à la répétabilité de mesure est de type A. L'Eq. B-2 permet donc de calculer $u_{rep}(P)$:

$$u_{rep}(P) = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{k=1}^N (P_k - \bar{P})^2} \quad \text{Eq. B-10}$$

B.2.1.2. Méthode de calcul d' $u_{ref}(P)$

L'incertitude de l'étalon donnée par le fabricant est sous la forme $\pm a$. Elle est considérée comme type B. L'Eq. B-3 permet donc de calculer $u_{ref}(P)$:

$$u_{ref}(P) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. B-11}$$

B.2.1.3. Méthode de calcul d' $u_{corr}(P)$

Un capteur de pression est étalonné avant son utilisation. Une expression polynomiale (Eq. B-12, l'exemple d'un polynôme d'ordre 2) est établie à partir d'une série des valeurs lues sur le capteur $P_{lue,k}$ ($k=1\dots N$) et une autre série des valeurs mesurées par l'étalon $P_{ref,k}$ ($k=1\dots N$). Cette expression permet, lors de mesures, de corriger la pression lue sur le capteur P_{lue} .

$$P = a_0 + a_1 P_{lue} + a_2 P_{lue}^2 \quad \text{Eq. B-12}$$

Les paramètres a_0 , a_1 et a_2 sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir des $P_{lue,k}$ et $P_{ref,k}$ ($k=1\dots N$).

La pression P est en fonction des paramètres a_0 , a_1 et a_2 qui sont corrélés entre eux. La loi de propagation d'incertitudes (Eq. B-7) peut être appliquée à l'Eq. B-12 pour calculer $u_{corr}(P)$:

$$u_{corr}(P) = \sqrt{u^2(a_0) + P_{lue}^2 u^2(a_1) + P_{lue}^4 u^2(a_2) + 2[P_{lue} u(a_0, a_1) + P_{lue}^2 u(a_0, a_2) + P_{lue}^3 u(a_1, a_2)]} \quad \text{Eq. B-13}$$

Pour déterminer les incertitudes standards des paramètres et les covariances entre eux, nous envisageons le calcul de la matrice variance-covariance de ces paramètres V à partir des $P_{lue,k}$ et $P_{ref,k}$ ($k=1\dots N$)⁵. Nous posons la matrice X consistant en $P_{lue,k}$ ($k=1\dots N$) :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & P_{lue.1} & P_{lue.1}^2 \\ 1 & P_{lue.2} & P_{lue.2}^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & P_{lue.k} & P_{lue.k}^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & P_{lue.N} & P_{lue.N}^2 \end{bmatrix}$$

La variance résiduelle de l'expression σ^2 est calculée par l'Eq. B-14 :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N - N_{para}} \sum_{k=1}^N \varepsilon_k^2 \quad \text{Eq. B-14}$$

où N_{para} est le nombre des paramètres ($N_{para} = 3$ dans cet exemple) et ε_k est le résidu associé à $P_{lue,k}$ et $\theta_{ref,k}$ calculé par l'Eq. B-15 :

$$\varepsilon_k = P_{ref,k} - (a_0 + a_1 P_{lue,k} + a_2 P_{lue,k}^2) \quad \text{Eq. B-15}$$

La matrice de variance-covariance V (symétrique) :

$$V = \begin{bmatrix} u^2(a_0) & u(a_0, a_1) & u(a_0, a_2) \\ u(a_0, a_1) & u^2(a_1) & u(a_1, a_2) \\ u(a_0, a_2) & u(a_1, a_2) & u^2(a_2) \end{bmatrix}$$

est calculée par l'Eq. B-16:

$$V = \sigma^2 (X^T X)^{-1} \quad \text{Eq. B-16}$$

où le produit matriciel $X^T X$ est la matrice hessienne. Les différents termes de la matrice V permettent donc de calculer $u_{corr}(P)$ par l'Eq. B-13.

B.2.2. Méthodes de calcul d' $u(x_i)$

L'incertitude $u(x_i)$ dispose également de deux sources principales : la répétabilité de mesures $u_{rep}(x_i)$ et l'étalonnage $u_{etl}(x_i)$. En revanche, la méthode de calcul pour $u_{etl}(x_i)$ est différente de celle pour $u_{etl}(P)$. Nous ne traitons que le cas d'un mélange binaire. La même méthodologie peut aussi être étendue aux mélanges plus complexes.

La fraction molaire est déterminée à partir du nombre de moles de chaque composé dans l'échantillon analysé (Eq. B-17). Le nombre de moles de chaque composé d'un échantillon est mesuré par CPG.

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{Eq. B-17}$$

Nous identifions les sources d'incertitudes d' $u(x_1)$: $u_{rep}(x_1)$, $u(n_1)$ et $u(n_2)$. L'Eq. B-4 et l'Eq. B-6 permet d'exprimer $u(x_1)$ en fonction de ces sources :

$$u(x_1) = \sqrt{u_{rep}^2(x_1) + \left(\frac{1-x_1}{n_1+n_2}\right)^2 u^2(n_1) + \left(\frac{x_1}{n_1+n_2}\right)^2 u^2(n_2)} \quad \text{Eq. B-18}$$

Les méthodes de calcul pour $u(n_1)$ et $u(n_2)$ sont identiques. Ainsi, nous traitons $u(n_1)$ pour l'illustration. Deux sources d'incertitudes d' $u(n_1)$ sont identifiées : $u_{inj}(n_1)$ et $u_{corr}(n_1)$. Ainsi, $u(n_1)$ peut être exprimé par :

$$u(n_1) = \sqrt{u_{inj}^2(n_1) + u_{corr}^2(n_1)} \quad \text{Eq. B-19}$$

B.2.2.1. Méthode de calcul d' $u_{rep}(x_1)$

L'incertitude due à la répétabilité est de type A. Par conséquent, l'Eq. B-2 permet de calculer $u_{rep}(x_1)$:

$$u_{rep}(x_1) = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{k=1}^N (x_{1,k} - \bar{x}_1)^2} \quad \text{Eq. B-20}$$

B.2.2.2. Méthode de calcul d' $u_{inj}(n_1)$

Le nombre de moles injecté n_1 est généralement déterminé à partir du volume injecté. Les méthodes de calcul pour $u_{inj}(n_1)$ varient selon la méthode de détermination de n_1 . Deux méthodes de calcul courantes seront présentées, mais d'autres méthodes pourraient être également apportées en fonction du composé étudié.

- Composé gazeux

Si le composé étudié est à l'état gazeux sous la condition ambiante ($P \approx 1$ atm et $T \approx 25^\circ\text{C}$), n_1 est déterminé par la loi des gaz parfaits (Eq. B-21).

$$n_1 = \frac{PV_1}{RT} \quad \text{Eq. B-21}$$

L'Eq. B-6 permet d'exprimer $u_{inj}(n_1)$ en fonction d' $u(P)$, $u(T)$ et $u(V_1)$:

$$u_{inj}(n_i) = n_i \sqrt{\frac{u^2(P)}{P^2} + \frac{u^2(T)}{T^2} + \frac{u^2(V_1)}{V_1^2}} \quad \text{Eq. B-22}$$

Les incertitudes $u(P)$ et $u(T)$ peuvent être déterminées par les méthodes décrites auparavant, si les mêmes appareils de mesures (capteur de pression ou sonde de température) sont utilisés. Si P et T sont mesurées par d'autres appareils, les $u(P)$ et $u(T)$ sont déterminées en fonction des informations disponibles. Dans tous les cas, P et T sont considérées comme constantes durant l'étalonnage.

Le gaz est injecté par un injecteur automatique eVol[®]. L'incertitude liée à la précision de l'injecteur est annoncé à $\pm 2\%$ du volume lu par le fabricant. Nous supposons que l'incertitude $u(V_1)$ est de type B, par conséquent calculé par l'Eq. B-3.

- Composé liquide

Si le composé étudié est à l'état liquide sous la condition ambiante ($P \approx 1$ atm et $T \approx 25^\circ\text{C}$), n_1 peut être déterminé par :

$$n_1 = \rho_1 V_1 \quad \text{Eq. B-23}$$

La densité molaire ρ_1 peut être calculée par la corrélation empirique du DIPPR². Cette corrélation empirique est sous la forme :

$$\rho_1 = \frac{A}{B(1+(1-T/T_c)^C)} \quad \text{Eq. B-24}$$

où A , B et C sont des constantes empiriques ajustées à partir des données expérimentales et fournies par le DIPPR². A l'aide de l'Eq. B-6, $u_{inj}(n_1)$ est exprimé en fonction d' $u(T)$ et $u(V_1)$:

$$u_{inj}(n_1) = n_1 \sqrt{\left(\frac{C}{T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{C-1} \ln B\right)^2 u^2(T) + \frac{u^2(V_1)}{V_1^2}} \quad \text{Eq. B-25}$$

où $u(T)$ et $u(V_1)$ peuvent être déterminées de la même manière que précédent.

Le liquide est manuellement injecté par une seringue graduée. L'incertitude de volume est liée à la précision de la seringue utilisée et à la lecture humaine. Soo⁶ a proposé $\pm 2\%$ du volume lu comme l'incertitude tenant compte des deux aspects.

Une autre méthode pour déterminer ρ_1 consiste à mesurer la masse volumique $\rho_{m,1}$ par un densimètre et à convertir $\rho_{m,1}$ en ρ_1 . L'Eq. B-23 devient :

$$n_1 = \frac{\rho_{m,1} V_1}{M_1} \quad \text{Eq. B-26}$$

où M_1 est la masse molaire du composé étudié. En supposant que l'incertitude de M_1 est négligeable, nous exprimons $u_{inj}(n_1)$ en fonction d' $u(\rho_{m,1})$ et $u(V_1)$:

$$u_{inj}(n_1) = n_1 \sqrt{\frac{u^2(\rho_{m,1})}{\rho_{m,1}^2} + \frac{u^2(V_1)}{V_1^2}} \quad \text{Eq. B-27}$$

où $u(V_1)$ peut être déterminée de la même manière que précédent et $u(\rho_{m,1})$ est déterminée en fonction des informations disponibles.

B.2.2.3. Méthode de calcul d' $u_{corr}(n_1)$

Lors de l'étalonnage de CPG, une relation polynomiale (Eq. B-28, l'exemple d'un polynôme d'ordre 2) est établie entre la surface du pic obtenu S_1 et n_1 . Cette corrélation permet, lors de mesures, de convertir la surface du pic détecté en nombre de moles.

$$n_1 = a_0 + a_1 S_1 + a_2 S_1^2 \quad \text{Eq. B-28}$$

L'incertitude $u_{corr}(n_1)$ est donc déterminée de la même manière que l'incertitude $u_{corr}(P)$.

C. Données expérimentales mesurées dans ce travail

Les données expérimentales mesurées à l'aide de notre nouveau dispositif sont récapitulées avec des incertitudes élargies U ($k = 2$).

C.1. Les systèmes binaires étudiés pour la validation du nouveau dispositif

Tableau C-1. ELV du système *n*-butane (1) + éthanol (2)

T [K]	$U(T)$ [K]				
323,22	0,02				
P [bar]	x_1	y_1	$U(P)$ [bar]	$U(x_1)$	$U(y_1)$
0,294	0	0	0,001	--	--
0,526	--	0,423	0,001	--	0,009
0,413	--	0,272	0,001	--	0,008
0,702	0,014	0,568	0,002	0,001	0,009
1,205	0,032	0,743	0,003	0,002	0,007
1,713	0,053	0,819	0,003	0,002	0,005
2,208	0,078	0,863	0,003	0,003	0,004
2,718	0,109	0,892	0,002	0,004	0,004
3,720	0,205	0,924	0,002	0,006	0,003
4,320	0,323	0,938	0,002	0,008	0,002
4,734	0,544	0,943	0,002	0,009	0,002

Tableau C-2. ELV du système *n*-pentane (1) + 1-butanol (2)

<i>T</i> [K]	<i>U(T)</i> [K]				
333,66	0,02				
<i>P</i> [bar]	<i>x</i>₁	<i>y</i>₁	<i>U(P)</i> [bar]	<i>U(x</i>₁)	<i>U(y</i>₁)
0,084	0	0	0,001	--	--
0,212	0,017	0,673	0,001	0,001	0,008
0,314	0,031	0,791	0,001	0,001	0,007
0,721	0,094	0,906	0,001	0,003	0,003
1,123	0,177	0,939	0,002	0,005	0,002
1,532	0,305	0,961	0,001	0,008	0,002
1,827	0,475	0,971	0,001	0,009	0,001
2,012	0,710	0,976	0,002	0,008	0,001
2,175	1	1	0,002	--	--

Tableau C-3. ELV du système *n*-pentane (1) + 1-butanol (2) étudié à l'aide de la méthode AnT avec la pressurisation par hélium

T [K]		
333,67		
P [bar]	x_1	y_1
0,0899	0	0
0,206	0,0104	0,550
0,302	0,019	0,698
0,611	0,069	0,895
0,904	0,117	0,925
1,209	0,185	0,956
1,513	0,293	0,968
1,782	0,447	0,974
1,980	0,669	0,977
2,084	0,844	0,983
2,180	1	1

Tableau C-4. ELV du système *n*-pentane (1) + 1-butanol (2) à l'aide de l'ébulliométrie

T [K]	P [bar]	x_1	y_1
332,71	0,999	0,162	0,932

Tableau C-5. ELV du système diéthyle sulfure (1) + n-butane (2)

T [K]	U(T) [K]				
317,62	0,02				
P [bar]	x₁	y₁	U(P) [bar]	U(x₁)	U(y₁)
0,190	1	1	0,001	--	--
0,354	0,973	0,507	0,001	0,001	0,009
0,991	0,847	0,157	0,001	0,005	0,005
1,719	0,678	0,079	0,001	0,008	0,003
2,551	0,461	0,042	0,002	0,009	0,002
3,233	0,268	0,024	0,002	0,007	0,001
3,909	0,090	0,009	0,002	0,003	0,001
T [K]	U(T) [K]				
343,14	0,03				
P [bar]	x₁	y₁	U(P) [bar]	U(x₁)	U(y₁)
0,497	1	1	0,002	--	--
0,806	0,969	0,604	0,001	0,002	0,009
2,231	0,805	0,186	0,002	0,006	0,005
3,717	0,608	0,096	0,002	0,008	0,003
5,206	0,383	0,051	0,003	0,008	0,002
6,308	0,225	0,030	0,003	0,006	0,001
7,323	0,088	0,013	0,003	0,005	0,001

Tableau C-6. ELV du système diéthyle sulfure (1) + éthanol (2)

T [K]	U(T) [K]				
343,13	0,03				
P [bar]	x_1	y_1	U(P) [bar]	U(x_1)	U(y_1)
0,720	0	0	0,001	--	--
0,753	0,027	0,069	0,001	0,001	0,003
0,798	0,063	0,139	0,001	0,002	0,004
0,825	0,110	0,204	0,001	0,004	0,006
0,848	0,148	0,244	0,002	0,005	0,006
0,871	0,243	0,317	0,001	0,007	0,007
0,878	0,321	0,362	0,001	0,008	0,008
0,883	0,368	0,375	0,001	0,008	0,008
0,877	0,444	0,407	0,002	0,009	0,008
0,847	0,649	0,483	0,001	0,008	0,009
0,811	0,761	0,541	0,002	0,006	0,009
0,707	0,903	0,660	0,001	0,003	0,008
0,608	0,964	0,811	0,001	0,002	0,006
0,563	0,979	0,885	0,001	0,001	0,004
0,497	1	1	0,002	--	--

C.2. Les nouvelles données mesurées dans ce travail*Tableau C-7. Produits chimiques utilisés*

Nom	No. CAS	Fabricant	Pureté
<i>n</i> -hexane	110-54-3	ACROS Organics	99,4% (CPG)
1-pentanol	71-41-0	Sigma-Aldrich	≥ 99% (CPG)
1-pentanethiol	110-66-7	Sigma-Aldrich	98% (CPG)
dibutyle sulfure	544-40-1	Sigma-Aldrich	≥ 98% (CPG)

Tableau C-8. Colonne du CPG et température du four

Système	Colonne de CPG	<i>T</i> four [K]
1-pentanethiol + 1-pentanol	80 / 100, Squalane, 2 m / 2 mm	423
<i>n</i> -hexane + 1-pentanol + 1-pentanethiol		

Tableau C-9. Tension de vapeur du dibutyle sulfure (C4-S-C4)

T [K]	P [bar]	U(T) [K]	U(P) [bar]
332,33	0,0096	0,04	0,0003
342,07	0,0144	0,03	0,0003
352,46	0,0250	0,04	0,0003
362,51	0,0388	0,03	0,0003
372,51	0,0576	0,03	0,0003
382,43	0,0795	0,03	0,0003
392,49	0,1194	0,03	0,0003
402,36	0,1691	0,03	0,0003
412,48	0,2363	0,03	0,0003
422,29	0,3359	0,03	0,0003
432,38	0,4497	0,03	0,0005
442,30	0,6083	0,03	0,0005
452,39	0,7914	0,03	0,0005
462,34	1,027	0,03	0,001
472,42	1,315	0,03	0,001

Tableau C-10. ELV du système 1-pentanethiol (1) + 1-pentanol (2)

T [K]	U(T) [K]				
372,75	0,03				
P [bar]	x₁	y₁	U(P) [bar]	U(x₁)	U(y₁)
0,451	1	1	0,001	--	--
0,461	0,942	0,925	0,001	0,002	0,002
0,466	0,838	0,834	0,001	0,005	0,005
0,442	0,543	0,685	0,001	0,009	0,008
0,401	0,321	0,560	0,001	0,008	0,009
0,357	0,203	0,452	0,001	0,006	0,009
0,323	0,130	0,351	0,001	0,004	0,008
0,283	0,056	0,197	0,001	0,002	0,006
0,243	0	0	0,001	--	--
T [K]	U(T) [K]				
392,72	0,03				
P [bar]	x₁	y₁	U(P) [bar]	U(x₁)	U(y₁)
0,831	1	1	0,001	--	--
0,859	0,940	0,920	0,001	0,002	0,003
0,877	0,865	0,849	0,002	0,004	0,005
0,882	0,828	0,819	0,002	0,005	0,005
0,861	0,584	0,670	0,002	0,008	0,008
0,814	0,390	0,550	0,001	0,008	0,009
0,723	0,209	0,392	0,001	0,006	0,008
0,658	0,123	0,280	0,001	0,004	0,007
0,591	0,052	0,147	0,001	0,002	0,004
0,534	0	0	0,001	--	--

Tableau C-11. ELV du système *n*-hexane (1) + 1-pentanol (2) + 1-pentanethiol (3)

<i>T</i> [K]	<i>P</i> [bar]	<i>x</i>₁	<i>x</i>₂	<i>y</i>₁	<i>y</i>₂	<i>U(T)</i> [K]	<i>U(P)</i> [bar]	<i>U(x</i>₁)	<i>U(x</i>₂)	<i>U(y</i>₁)	<i>U(y</i>₂)
371,82	0,611	0,042	0,386	0,259	0,225	0,04	0,001	0,001	0,008	0,006	0,005
371,88	0,883	0,132	0,350	0,525	0,149	0,04	0,002	0,003	0,007	0,008	0,004
372,88	1,139	0,216	0,320	0,635	0,121	0,03	0,003	0,005	0,006	0,007	0,003
392,68	1,130	0,044	0,385	0,216	0,273	0,03	0,002	0,001	0,007	0,005	0,006
392,69	1,518	0,128	0,351	0,449	0,195	0,03	0,002	0,004	0,007	0,007	0,005
392,67	1,887	0,213	0,322	0,582	0,155	0,03	0,003	0,005	0,006	0,007	0,004

D. Résultats numériques de modélisation

La déviation absolue moyenne (DAM) est définie par :

$$DAM (\%) = \frac{1}{N_{\theta}} \sum \left| \frac{\theta^{cal} - \theta^{exp}}{\theta^{exp}} \right| \times 100 \quad Eq. D-1$$

Le biais est exprimé par :

$$Biais (\%) = \frac{1}{N_{\theta}} \sum \frac{\theta^{cal} - \theta^{exp}}{\theta^{exp}} \times 100 \quad Eq. D-2$$

L'écart absolu moyen (EAM) est calculé par :

$$EAM = \frac{1}{N_{\theta}} \sum |\theta^{cal} - \theta^{exp}| \quad Eq. D-3$$

La déviation absolue maximale (DAMax) est définie par :

$$DAMax (\%) = \max_{N_{\theta}} \left(\left| \frac{\theta^{cal} - \theta^{exp}}{\theta^{exp}} \right| \right) \times 100 \quad Eq. D-4$$

D.1. Résultats de régression sur les corps purs

Les résultats de régression concernant les deux « mélanges clés » seront présentés dans le paragraphe D.3.

Tableau D-1. Résultats de régression pour les sulfures

Corps pur	T [K]	DAM P_{sat} [%]	Biais P_{sat} [%]	DAMax P_{sat} [%]	DAM $\rho_{liq.sat}$ [%]	Biais $\rho_{liq.sat}$ [%]	DAMax $\rho_{liq.sat}$ [%]	Réf.
C1-S-C1	251,5 – 452,8	3,6	3,5	12,2	0,7	0,4	1,3	Yaws ⁷
C1-S-C2	266,4 – 479,5	2,4	-0,1	4,5	0,8	0,4	1,3	
C1-S-C3	281,5 – 506,7	1,3	-1,3	1,9	1,9	1,9	2,5	
C1-S-C4	295,5 – 531,9	5,2	-5,2	6,1	2,1	2,1	2,5	
C2-S-C2	278,6 – 501,4	1,0	-0,3	2,4	0,4	0,1	0,8	
C2-S-C3	292,0 – 525,6	0,9	0,6	2,6	0,5	0,2	0,9	
C2-S-C4	306,1 – 548,1	0,9	-0,6	1,4	0,4	0,2	0,8	
C3-S-C3	305,1 – 548,7	0,5	0,02	0,9	0,3	-0,2	0,8	Ce travail et Yaws ⁷
C4-S-C4	332,3 – 472,4	4,3	1,4	17,2	0,3	0,3	0,5	

Tableau D-2. Résultats de régression pour les 1-mercaptans (avec $x_p m = 0,8$)

Corps pur	T [K]	DAM P_{sat} [%]	Biais P_{sat} [%]	DAMax P_{sat} [%]	DAM $\rho_{liq,sat}$ [%]	Biais $\rho_{liq,sat}$ [%]	DAMax $\rho_{liq,sat}$ [%]	Réf.
C3-SH	268,0 – 482,4	8,2	-8,2	20,2	0,4	-0,3	0,7	Yaws ⁷
C4-SH	284,5 – 512,1	3,7	-2,6	11,9	1,2	-1,2	1,7	
C5-SH	299,0 – 538,2	3,8	1,6	7,1	2,0	-2,0	2,3	
C6-SH	311,5 – 560,7	4,0	3,6	8,0	2,1	1,4	4,7	
C7-SH	322,5 – 580,5	5,3	5,3	9,4	2,3	-2,3	2,7	
C8-SH	322,0 – 597,6	4,5	4,3	7,9	2,5	-2,5	3,1	
C9-SH	340,5 – 612,9	5,1	5,1	8,3	2,0	-2,0	2,3	

Tableau D-3. Résultats de régression pour les 1-mercaptans (avec $x_p m = 0$)

Corps pur	T [K]	DAM P_{sat} [%]	Biais P_{sat} [%]	DAMax P_{sat} [%]	DAM $\rho_{liq,sat}$ [%]	Biais $\rho_{liq,sat}$ [%]	DAMax $\rho_{liq,sat}$ [%]	Réf.
C3-SH	268,0 – 482,4	3,3	-3,3	6,8	0,3	0,3	0,6	Yaws ⁷
C4-SH	284,5 – 512,1	1,7	-1,2	4,8	0,6	-0,3	1,2	
C5-SH	299,0 – 538,2	2,4	1,1	5,0	1,1	-1,1	1,7	
C6-SH	311,5 – 560,7	2,3	1,9	5,4	2,7	2,3	6,2	
C7-SH	322,5 – 580,5	2,8	2,8	6,5	1,4	-1,4	1,8	
C8-SH	322,0 – 597,6	2,6	1,3	4,8	1,6	-1,6	1,8	
C9-SH	340,5 – 612,9	2,1	1,8	5,1	1,2	-1,2	1,6	

Tableau D-4. Résultats de régression pour les 1-alcools

Corps pur	T [K]	DAM P_{sat} [%]	Biais P_{sat} [%]	DAMax P_{sat} [%]	DAM $\rho_{liq,sat}$ [%]	Biais $\rho_{liq,sat}$ [%]	DAMax $\rho_{liq,sat}$ [%]	Réf.
C3-OH	268,4 – 483,1	3,1	-3,0	5,4	3,0	3,0	5,6	DIPPR ²
C4-OH	281,5 – 506,7	2,8	-0,8	4,5	1,2	1,2	2,5	
C5-OH	293,1 – 527,5	1,0	-0,7	2,4	0,3	0,1	0,6	
C6-OH	305,7 – 550,2	1,0	0,8	3,5	1,0	-1,0	2,2	
C7-OH	316,0 – 568,7	4,4	4,0	22,6	0,2	-0,2	0,5	
C8-OH	326,3 – 587,2	3,1	2,6	12,7	0,4	-0,4	0,9	
C9-OH	334,5 – 602,0	2,9	1,5	16,4	1,6	-1,6	3,3	
C10-OH	342,2 – 616,0	1,7	0,02	7,2	0,3	-0,3	1,0	

D.2. Résultats de prédiction sur les corps purs

Toutes les données expérimentales sont recensées de la base de données du NIST⁸.

Tableau D-5. Résultats de prédiction des tensions de vapeur et des masses volumiques liquides à saturation pour les sulfures

Corps pur	P_{sat}			$\rho_{liq.sat}$		
	T [K]	DAM [%]	Biais [%]	T [K]	DAM [%]	Biais [%]
C1-S-C5	321,2 – 349,7	1,9	1,8	--	--	--
C2-S-C8	375,4 – 544,9	3,3	2,4	323,1 – 473,1	0,3	0,3
Approche 1 : réutilisation du paramètre m du groupe S ₍₅₎						
C5-S-C5	345,7 – 381,6	10,1	-8,8	--	--	--
C6-S-C6	294,6 – 452,3	5,5	-5,5	--	--	--
C8-S-C8	335,2 – 550,0	22,0	-22,0	--	--	--
Approche 2 : estimation du paramètre m par une corrélation empirique						
C5-S-C5	345,7 – 381,6	8,1	-6,4	--	--	--
C6-S-C6	294,6 – 452,3	2,6	-1,7	--	--	--
C8-S-C8	335,2 – 550,0	19,4	-19,4	--	--	--

Tableau D-6. Résultats de prédiction des enthalpies de vaporisation et des capacités calorifiques liquides à saturation pour les sulfures

Corps pur	h_{vapr}			c_{sat}^a		
	T [K]	DAM [%]	Biais [%]	T [K]	DAM [%]	Biais [%]
C1-S-C1	275,8 – 310,5	2,3	2,3	200,0 – 300,0	4,0	4,0
C1-S-C2	301,7 – 339,8	1,5	1,5	280,0 – 298,2	1,3	1,3
C1-S-C3	328,1 – 368,7	1,1	1,1	298,2 – 320,0	1,4	1,4
C1-S-C4	--	--	--	273,1 – 360,0	1,2	1,2
C2-S-C2	298,1 – 365,2	1,0	1,0	200,1 – 316,1	4,5	4,5
C2-S-C3	--	--	--	298,1 – 370,0	1,3	1,3
C3-S-C3	--	--	--	298,1 – 320,0	1,7	1,7
C4-S-C4	--	--	--	298,1 – 360,0	1,1	1,1
C2-S-C8	300,0 – 600,0	0,5	0,5	300,0 – 600,0	0,9	0,3

^a : les c_p^{GP} sont calculées à partir des corrélations empiriques fournies par Yaws⁷

Tableau D-7. Résultats de prédiction des tensions de vapeur pour les 1-mercaptans

Corps pur	P_{sat}		
	T [K]	DAM [%]	Biais [%]
C10-SH	283,0 – 367,1	13,9	13,9
C12-SH	544,5 – 729,8	12,0	12,0
iC4-SH	315,3 – 398,3	7,8	-7,8
iC5-SH	324,1 – 430,7	1,0	-0,3

Tableau D-8. Résultats de prédiction des enthalpies de vaporisation et des capacités calorifiques liquides à saturation pour 1-mercaptans

Corps pur	h_{vapr}			c_{sat}^a		
	T [K]	DAM [%]	Biais [%]	T [K]	DAM [%]	Biais [%]
C3-SH	303,0 – 340,9	4,7	4,7	200,0 – 320,0	4,9	4,9
C4-SH	330,6 – 371,6	3,3	3,3	200,0 – 320,0	5,2	5,2
C5-SH	356,1 – 399,8	2,5	2,5	200,0 – 330,0	2,7	2,7
C6-SH	--	--	--	200,0 – 370,0	3,8	3,8
C7-SH	--	--	--	230,0 – 350,0	4,3	4,3
C10-SH	--	--	--	247,9 – 370,0	2,5	2,5
iC4-SH	321,3 – 361,6	3,1	3,1	200,0 – 350,0	2,7	2,7

^a : les c^{GP} sont calculées à partir des corrélations empiriques fournies par Yaws ⁷

Tableau D-9. Résultats de prédiction des tensions de vapeur et des masses volumiques liquides à saturation pour les 1-alcools

Corps pur	P_{sat}			$\rho_{liq.sat}$		
	T [K]	DAM [%]	Biais [%]	T [K]	DAM [%]	Biais [%]
C11-OH	312,9 – 515,9	6,4	-1,9	293,0 – 358,0	0,2	-0,02
C12-OH	300,0 – 549,6	6,3	-0,8	293,1 – 598,1	0,4	0,4
C13-OH	307,0 – 475,6	9,4	-7,3	313,1 – 333,1	0,1	0,1
C14-OH	312,3 – 585,3	6,2	-5,7	293,1 – 573,0	0,8	0,8
C15-OH	319,4 – 453,2	3,8	0,7	295,5 – 333,1	0,5	0,5
C16-OH	327,9 – 598,2	8,6	-8,0	321,1 – 573,0	0,7	0,7
C18-OH	344,0 – 574,3	15,7	-15,7	332,1 – 573,0	1,2	1,2

D.3. Résultats de prédiction sur les mélanges binaires

Les EAMs de compositions de vapeur ne sont pas calculées, si les données sont mesurées par la méthode SynT.

Tableau D-10. Résultats de prédiction des ELV pour les systèmes sulfure + n-alcane

Composé 1	Composé 2	T [K]	GC-PC-SAFT		SRK-MHV2-UNIFAC		Référence
			DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	
C1-S-C1	nC3	293,94	2,1	--	3,9	--	Haimi et al. ⁹
		312,85	1,3	--	1,7	--	
	nC4	317,41	1,4	--	0,3	--	Haimi et al. ¹⁰
C2-S-C2	nC4	317,62 ^a	1,2	0,008	5,4	0,019	Ce travail
		343,14	0,9	0,004	2,9	0,011	
	nC6	323,15	1,4	0,003	3,2	0,012	Sapei et al. ¹¹
		338,15	1,3	0,003	3,1	0,010	
	nC7	353,15	1,3	0,002	2,9	0,006	Sapei et al. ¹²
		363,15	1,2	0,002	2,7	0,006	

^a : mélange clé utilisé pour la régression

Tableau D-11. Résultats de prédiction des enthalpies de mélange pour les systèmes sulfure + *n*-alcane

Composé 1	Composé 2	T [K]	GC-PC-SAFT	Référence
			DAM h^M [%]	
C1-S-C1	nC6	298,15	17,4	Ferhat-Hamida et al. ¹³
	nC8		41,1	
	nC12		31,2	
	nC16		31,2	
C2-S-C2	nC6	298,15	4,7	Ferhat-Hamida et al. ¹³
	nC8		10,5	
	nC12		10,4	
	nC16		10,7	
C3-S-C3	nC6	298,15	6,1	Ferhat-Hamida et al. ¹³
	nC8		7,7	
	nC12		6,9	
	nC16		8,7	
C4-S-C4	nC6	298,15	4,2	Ferhat-Hamida et al. ¹³
	nC8		7,3	
	nC12		11,0	
	nC16		5,3	
C7-S-C7	nC6	298,15	72,8	Ferhat-Hamida et al. ¹³
	nC7		60,4	
	nC8		30,7	
	nC10		31,6	
	nC12		13,6	
	nC16		9,2	

Tableau D-12. Résultats de prédiction des ELV pour les systèmes 1-mercaptan + n-alcane

Composé 1	Composé 2	T [K]	GC-PC-SAFT		SRK-MHV2- UNIFAC		Référence
			DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	
C3-SH	nC4	343,15 ^a	5.2	--	3.2	--	Giles et al. ¹⁴
		383,15	3.5	--	1.2	--	
	nC6	323,10	6.9	--	4.6	--	Kilner et al. ¹⁵
		353,11	2.8	--	1.6	--	
		372,90	1.6	--	1.3	--	
C4-SH	nC6	323,10	6.0	--	5.3	--	Kilner et al. ¹⁵
		353,13	2.1	--	2.2	--	
		372,27	2.1	--	2.5	--	

^a : mélange clé utilisé pour la régression

Tableau D-13. Résultats de prédiction des enthalpies de mélange pour les systèmes 1-mercaptan + n-alcane

Composé 1	Composé 2	T [K]	GC-PC-SAFT	Référence
			DAM h^M [%]	
C3-SH	nC7	298,15	3,8	Letcher et Bricknell ¹⁶
C4-SH		283,15	21,9	Allred et al. ¹⁷
		298,15	22,6	
		333,15	23,7	

Tableau D-14. Résultats de prédiction des ELV pour les systèmes sulfure + 1-alcool

Composé 1	Composé 2	T [K]	GC-PC-SAFT sans solvation		GC-PC-SAFT avec solvation		SRK-MHV2-UNIFAC		Référence
			DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	
C1-S-C1	C2-OH	350,40	3,2	0,019	3,7	0,024	0,9	--	Sapei et al. ¹⁸
C2-S-C2	C2-OH	343,13	3,9	0,031	3,8	0,025	2,6	0,018	Ce travail
	C3-OH	358,15	2,0	0,017	2,4	0,011	3,0	0,022	Sapei et al. ³

Tableau D-15. Résultats de prédiction des enthalpies de mélange pour les systèmes sulfure + 1-alcool

Composé 1	Composé 2	T [K]	GC-PC-SAFT sans solvation	GC-PC-SAFT avec solvation	Référence
			DAM h^M [%]	DAM h^M [%]	
C3-S-C3	C3-OH	298,15	9,2	10,3	Letcher et Bricknell ¹⁶

Tableau D-16. Résultats de prédiction des ELV pour le système 1-pentanethiol + 1-pentanol

Composé 1	Composé 2	T [K]	GC-PC-SAFT sans solvation		GC-PC-SAFT avec solvation		SRK-MHV2-UNIFAC		Référence
			DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	
C5-SH	C5-OH	372,75	1,2	0,008	1,8	0,014	1,7	0,011	Ce travail
		392,72	1,0	0,007	1,3	0,006	1,4	0,018	

Tableau D-17. Résultats de prédiction des ELV pour les systèmes 1-alcool + 1-alcool

Composé 1	Composé 2	T [K]	GC-PC-SAFT		Référence
			DAM P_{sat} [%]	EAM y_1	
C3-OH	C4-OH	313,15	1,5	--	Oracz ¹⁹
		353,15	1,5	--	Wang et al. ²⁰
		363,15	1,8	--	
		373,15	2,6	--	
	C5-OH	313,15	2,4	--	Mara et al. ²¹
	C10-OH	293,15	1,5	--	Singh et Benson ²²
		298,15	1,2	--	
		303,15	1,1	--	
		308,15	0,9	--	
		313,15	0,9	--	
		323,15	0,6	--	
C4-OH	C5-OH	313,15	4,4	--	Oracz ¹⁹

D.4. Les diagrammes de phases du système ternaire nC6 + C5-OH + C5-SH

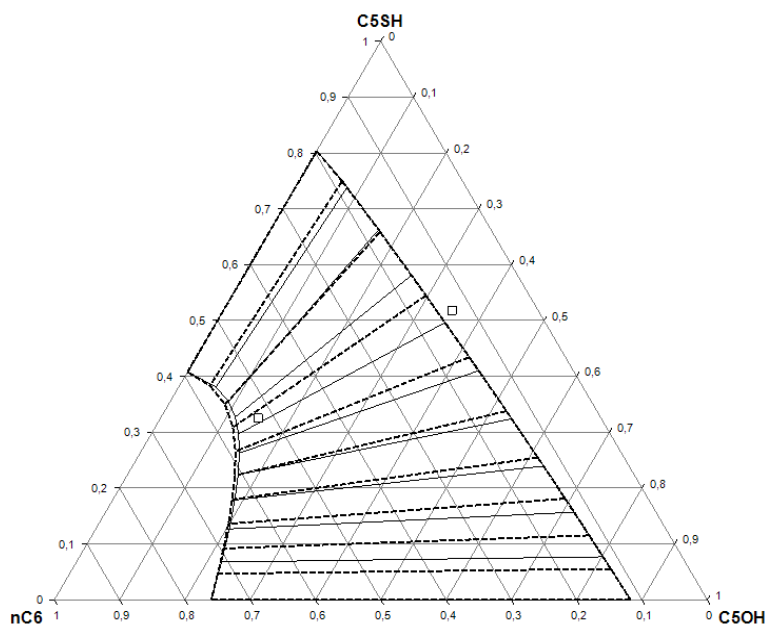


Figure D-1. Diagramme de phases du système ternaire nC6 + C5-OH + C5-SH à 371,88 K et 0,883 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- -) GC-PC-SAFT avec solvation.

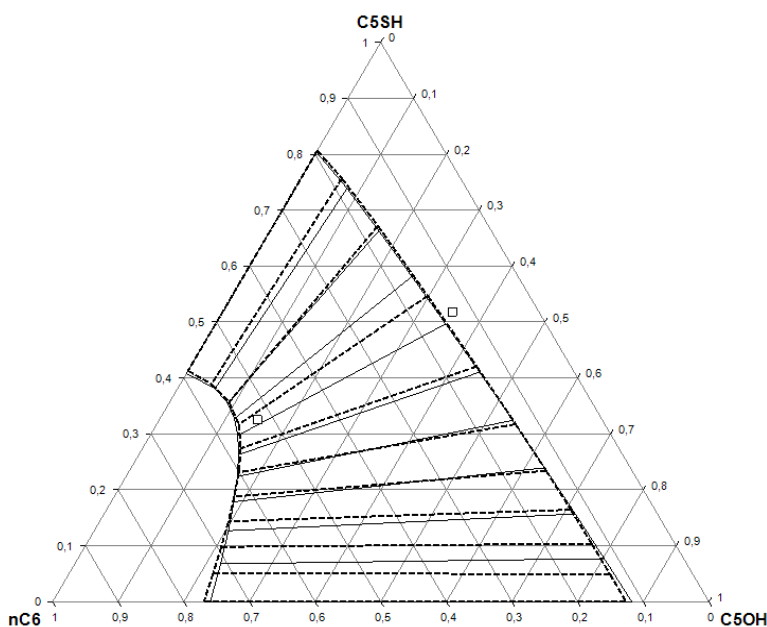


Figure D-2. Diagramme de phases du système ternaire nC6 + C5-OH + C5-SH à 371,88 K et 0,883 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.

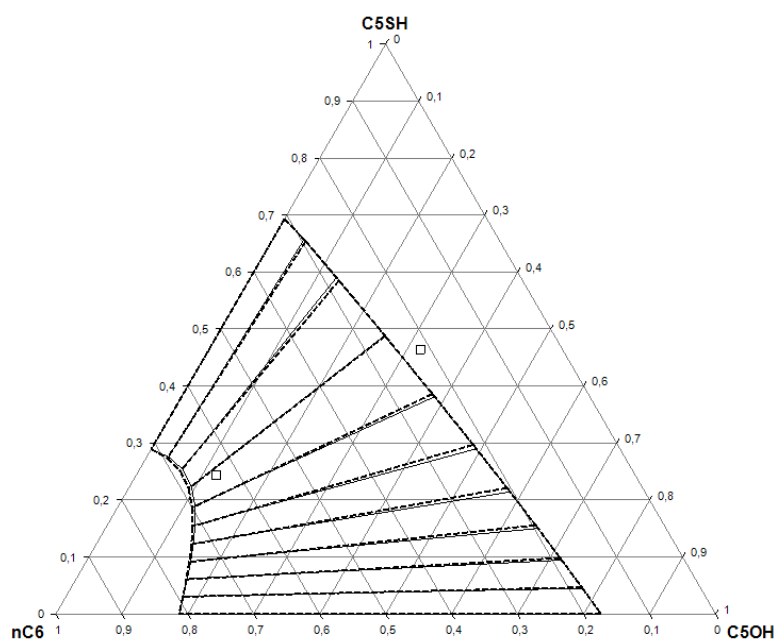


Figure D-3. Diagramme de phases du système ternaire $nC6 + C5-OH + C5-SH$ à 372,88 K et 1,139 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- - -) GC-PC-SAFT avec solvation.

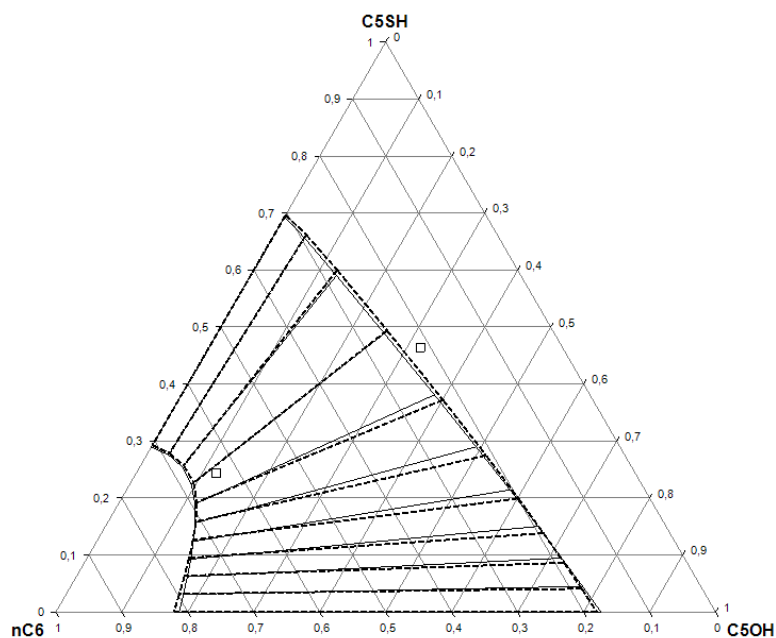


Figure D-4. Diagramme de phases du système ternaire $nC6 + C5-OH + C5-SH$ à 372,88 K et 1,139 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- - -) SRK-MHV2-UNIFAC.

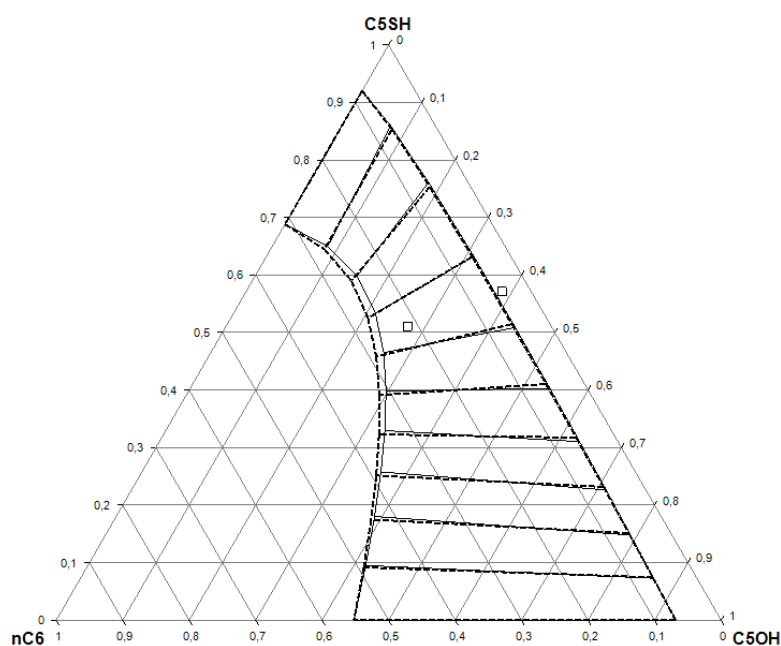


Figure D-5. Diagramme de phases du système ternaire $nC6 + C5-OH + C5-SH$ à 392,68 K et 1,130 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- -) GC-PC-SAFT avec solvation.

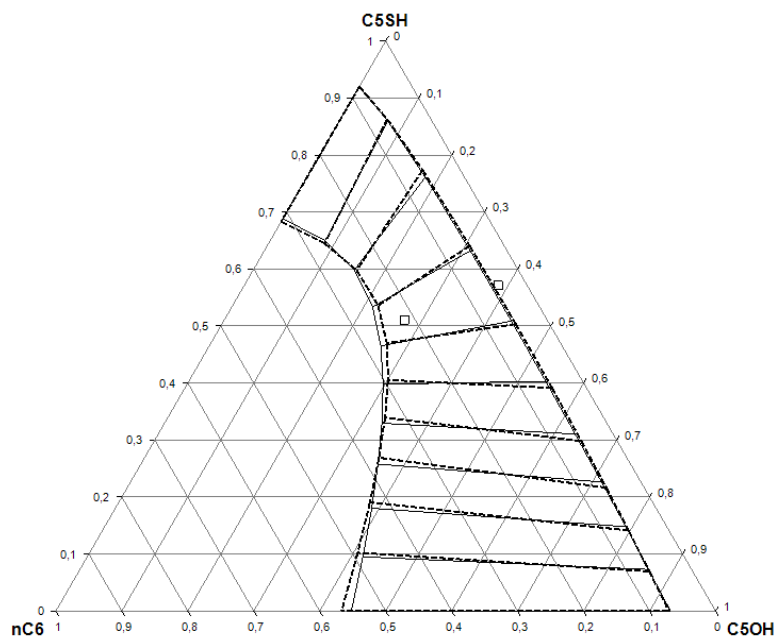


Figure D-6. Diagramme de phases du système ternaire $nC6 + C5-OH + C5-SH$ à 392,68 K et 1,130 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- -) SRK-MHV2-UNIFAC.

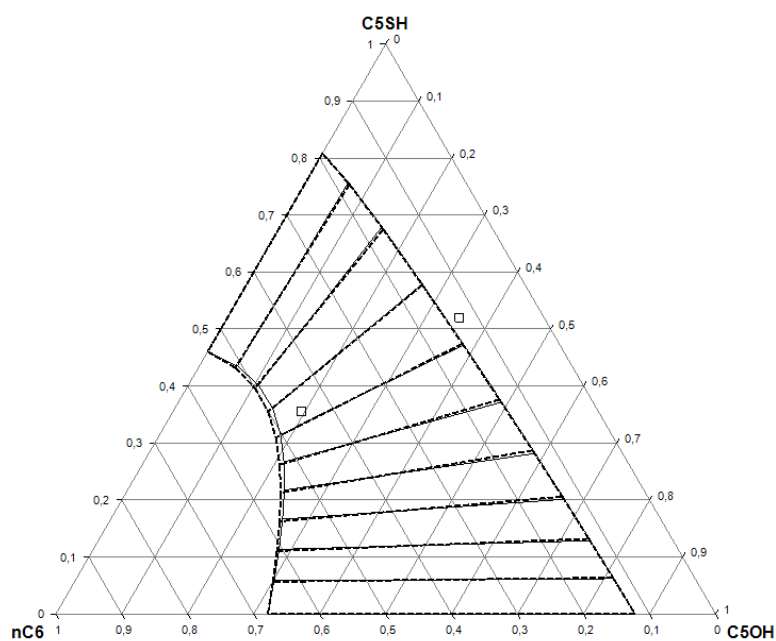


Figure D-7. Diagramme de phases du système ternaire $nC6 + C5-OH + C5-SH$ à 392,69 K et 1,518 bar. ($\square$) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- - -) GC-PC-SAFT avec solvation.

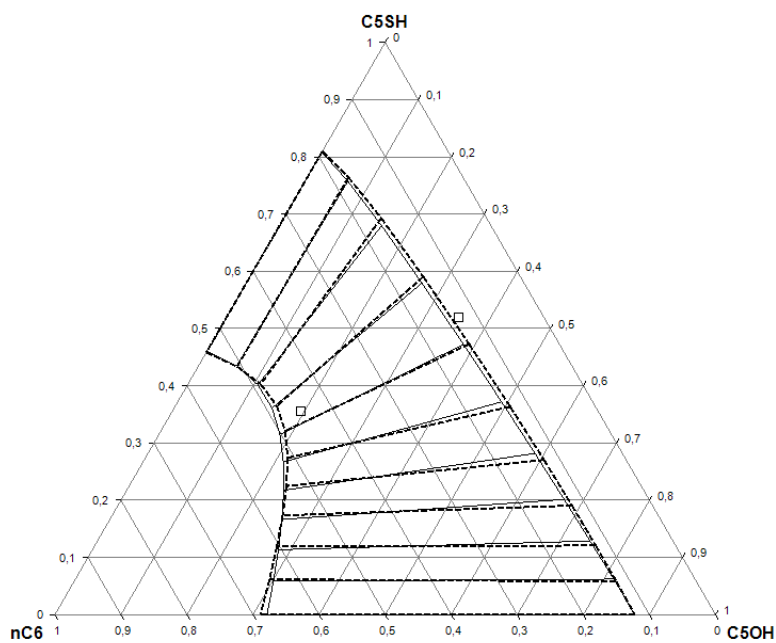


Figure D-8. Diagramme de phases du système ternaire $nC6 + C5-OH + C5-SH$ à 392,69 K et 1,518 bar. ($\square$) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- - -) SRK-MHV2-UNIFAC.

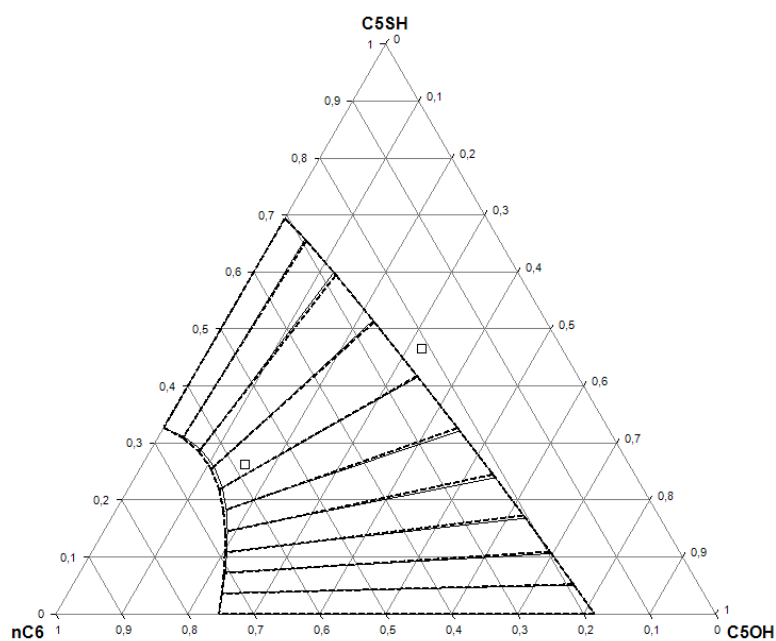


Figure D-9. Diagramme de phases du système ternaire $nC6 + C5-OH + C5-SH$ à 392,67 K et 1,887 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- - -) GC-PC-SAFT avec solvation.

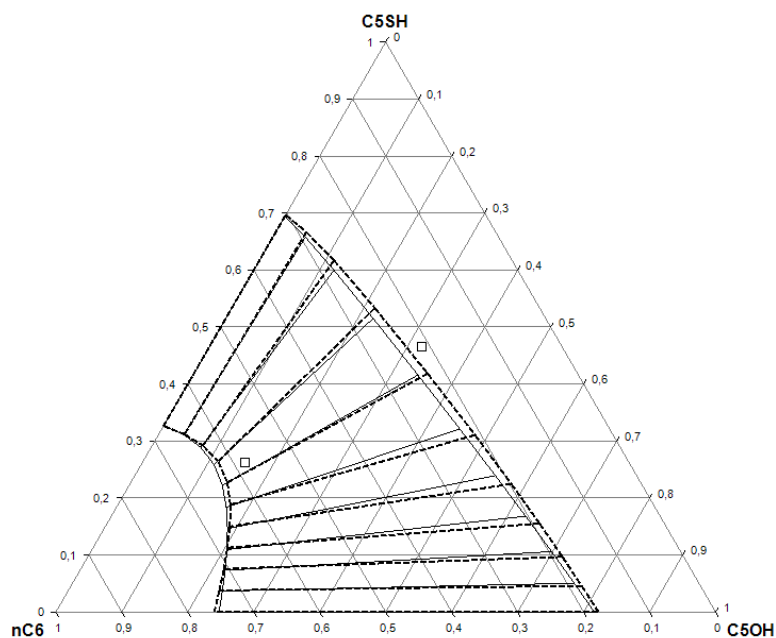


Figure D-10. Diagramme de phases du système ternaire $nC6 + C5-OH + C5-SH$ à 392,67 K et 1,887 bar. (□) données mesurées dans ce travail (méthode AnT) ; (—) GC-PC-SAFT sans solvation ; (- - -) SRK-MHV2-UNIFAC.

E. Productions scientifiques au cours de la thèse

E.1. Participation aux conférences

1. Zhang, F.; El Ahmar, E.; Soo, C.-B.; Canet, X.; Rousseaux, P.; Coquelet, C. Phase equilibria for systems containing organic sulfur compounds: experimental measurements and modeling with PC-SAFT EoS, *Journée d'Etude des Equilibres entre Phases* 2014. Lyon, France. Présentation orale.
2. Zhang, F.; Theveneau, P.; Valtz, A.; Stringari, P.; El Ahmar, E.; Soo, C.-B.; Canet, X.; Benevides Ferreira, J.F.; Rousseaux, P.; Coquelet, C. A new apparatus for the complete determination of phase equilibrium data from 0.05 – 10 bars, *Brazilian Congress of Chemical Engineering* 2014. Florianópolis, Brésil. Présentation poster.
3. Zhang, F.; El Ahmar, E.; Soo, C.-B.; Canet, X.; Rousseaux, P.; Coquelet, C. Application of GC-PC-SAFT EoS to organic sulfur compounds, *American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting* 2014. Atlanta, Etats-Unis. Présentation orale.
4. Zhang, F.; Theveneau, P.; Canet, X.; El Ahmar, E.; Soo, C.-B.; Rousseaux, P.; Coquelet, C. A New Static Analytic Apparatus for Complete Determination of Phase Equilibrium Data from Sub-Atmospheric Pressures up to 10 bar, *10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE)*, 2015. Nice, France. Présentation poster.
5. El Abbadi, J.; Houriez, C.; Zhang, F.; Valtz, A.; Coquelet, C.; Paricaud, P.; Baudouin, O.; Baba-Ahmed, A. Prediction of the Physical Properties of Next-Generation Refrigerant Fluids. *10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE)*, 2015. Nice, France. Présentation orale.

E.2. Publication

1. Zhang, F.; Théveneau, P.; El Ahmar, E.; Canet, X.; Soo, C.-B.; Coquelet, C. An Improved Static–analytic Apparatus for Vapor–liquid Equilibrium (PTxy) Measurement Using Modified in-Situ Samplers. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 409, 425–433.

F. Résumé étendu

F.1. Introduction

Les composés soufrés sont répandus dans les industries chimiques, pharmaceutiques et pétrolières et gazières. Leurs rôles peuvent être intermédiaires de synthèse (ex. : méthionine²³ et caoutchouc vulcanisé²⁴) ou impuretés gênantes pour la qualité de produits (ex. : produits de craquage catalytique^{25,26}). Pour l'industrie pétrolière, la législation à l'égard de la teneur de soufre dans le carburant devient de plus en plus stricte depuis la dernière décennie^{27,28}. Ainsi, il est primordial de développer de nouveaux procédés de séparation.

La conception ou l'optimisation d'une unité de séparation nécessite de connaître les propriétés thermodynamiques (ex. : densité, enthalpie, équilibre entre phases etc.) des mélanges à purifier. En pratique, la complexité de mélanges, la nature de molécules, la difficulté d'avoir certaines molécules pures et en quantité suffisantes et le nombre de systèmes à étudier conduisent souvent à ne pas pouvoir mesurer toutes les propriétés demandées. L'utilisation des modèles thermodynamiques « prédictifs » s'avère être une alternative pour pallier ces problèmes.

Les modèles thermodynamiques « prédictifs » sont basés sur soit le principe de Contribution de Groupes, soit le principe des états correspondants^{29,30}. Nous considérons le principe de Contribution de Groupes dans cette thèse. Il consiste à découper une molécule en différents groupes prédéfinis, et à déduire les paramètres de la molécule (i.e. le corps pur) et/ou les paramètres d'interaction avec une autre molécule à partir de ceux des groupes constituants. Par conséquent, des propriétés thermodynamiques de corps purs et/ou mélanges sont prédites. Il existe plusieurs modèles prédictifs dans la littérature. Nous en citons quelques-uns ici :

- des modèles G^E prédictifs, tels que UNiversal Functional Activity Coefficient (UNIFAC)³¹ et ses variantes^{32,33} ;
- des équations d'état (EdEs) cubiques soumises à la conception de Contribution de Groupes, comme Predictive Peng-Robinson (PPR78)³⁴ et Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK)³⁵ ;
- le couplage d'une EdE de la famille Statistical Associating Fluid Theory (ex. SAFT original^{36,37}, LJ-SAFT³⁸, SAFT-VR^{39,40} et PC-SAFT^{41,42}) et une méthode de Contribution de Groupe⁴³⁻⁴⁷.

Dans ce travail, nous avons retenu PC-SAFT et la méthode de Contribution de Groupe initialement proposée par Tamouza et al.⁴⁵ (nommé « **GC-PC-SAFT** »). En nous inspirant des travaux effectués⁴⁸⁻⁵¹, nous avons appliqué GC-PC-SAFT à l'étude de deux familles représentatives de composés soufrés : les sulfures (R-S-R') et les 1-mercaptans (R-SH).

Cependant, un minimum de données expérimentales est indispensable pour à la fois l'ajustement des paramètres de groupes et la validation des modèles prédictifs. Ces données sont souvent de type tension de vapeur (P_{sat}), densité liquide à saturation ($\rho_{liq.sat}$) et équilibre liquide-vapeur (ELV) de mélanges. Nous avons effectué une recherche bibliographique en ciblant les sulfures, les 1-mercaptans et leurs éventuels solvants (les *n*-alcane et les 1-alcools). Malheureusement, les données expérimentales sont rares. Nous estimons que ce manque est dû aux fortes toxicités et réactivités chimiques des sulfures et des mercaptans. Cela induit des conditions de manipulation contraignantes et coûteuses. Des équipements de mesures adaptés sont ainsi indispensables.

Les données d'ELV recensées dans la littérature sont généralement à des pressions comprises entre 0.1 et quelques bar. D'après la revue des méthodes expérimentales de Dohrn et al.⁵², la méthode synthétique isotherme (mesure de pression totale) et la méthode analytique isobare (i.e. l'ébulliométrie) sont souvent utilisées pour ce domaine de pression. Comme la méthode synthétique isotherme se dispense de l'analyse des phases, les compositions des phases ne peuvent être calculées que via un bilan de matière et un modèle thermodynamique. L'ébulliométrie fonctionne de manière générale à des pressions proches ou inférieures à 1 bar. Des conceptions récentes permettent des mesures jusqu'à quelques bar⁵³⁻⁵⁵. En revanche, la nécessité de disposer des condenseurs adaptés aux matières gazeuses et la consommation plus importante de produits chimiques sont des inconvénients.

Grâce au savoir-faire du Centre Thermodynamique des Procédés (CTP) de Mines ParisTech dans le développement des équipements expérimentaux basés sur la méthode statique-analytique⁵⁶⁻⁵⁸, nous avons pu développer un nouveau dispositif statique-analytique dans le cadre de la thèse en partenariat avec la société PROCESSIUM. Ce dispositif permet d'acquérir des données d'ELV à partir des pressions sub-atmosphériques (environ 0.1 bar) jusqu'à 10 bar, entre -30 et 200 °C. Nous l'avons validé par l'étude des systèmes binaires connus dans la littérature. Après cette étape de validation, de nouvelles données d'ELV de composés soufrés ont été mesurées. Ces données associées à celles recensées lors de l'étude bibliographique ont permis la mise au point du modèle GC-PC-SAFT.

F.2. Développement d'un nouveau dispositif expérimental

L'échantillonneur capillaire ROLSITM, développé au sein du CTP⁵⁹, permet l'échantillonnage in-situ de phases sans perturber l'équilibre thermodynamique établi. Les échantillons sont envoyés vers un chromatographe en phase gazeuse (CPG) via une ligne de transfert dans laquelle circule le gaz vecteur. Jusqu'à présent, le ROLSITM ne permettait l'échantillonnage qu'à des pressions supérieures à celle du gaz vecteur (autour de 3 bar). Afin d'étendre la plage de pression applicable, la conception d'un nouveau système d'échantillonnage est indispensable.

F.2.1. Principe du dispositif

En partant du dispositif déjà décrit par Laugier et Richon⁵⁶, nous avons proposé 3 éventuels dispositifs portant des améliorations sur le système d'échantillonnage. Le dispositif retenu comporte une cellule d'équilibre munie d'un agitateur. Des capteurs de température et de pression sont connectés à la cellule. Deux échantillonneurs capillaires ROLSITM sont installés avec les améliorations suivantes :

- Pour l'échantillonnage de la phase liquide, une chambre PVT est mise en place en bas de la cellule d'équilibre. Elle permet d'isoler un faible volume de liquide et de le comprimer à une pression supérieure à celle du gaz vecteur. Le couplage de la chambre PVT avec le ROLSITM a fait l'objet d'un brevet d'amélioration⁶⁰.
- Pour l'échantillonnage de la phase vapeur, une vanne 6 voies / 2 positions est installée pour modifier la circulation du gaz vecteur dans la ligne de transfert. Une partie du circuit peut être mise sous vide avant chaque échantillonnage. Cette partie est remplie de vapeur prélevée depuis la cellule d'équilibre via le ROLSITM. L'échantillon ainsi prélevé est ensuite envoyé au CPG.

Grâce à ces deux améliorations, la détermination expérimentale des données d'ELV complètes (P-T-x-y) à des pressions inférieures à la pression du gaz vecteur, est maintenant réalisable.

F.2.2. Validation du dispositif

Pour valider le nouveau dispositif et le comparer avec d'autres méthodes expérimentales, nous avons étudié 4 systèmes binaires : *n*-butane + éthanol, *n*-pentane + 1-butanol, diéthyle sulfure + *n*-butane et diéthyle sulfure + éthanol (un azéotrope est présent). Des données d'ELV à des pressions inférieures à 3 bar ont été essentiellement ciblées.

Nous présentons l'un des 4 systèmes étudiés: *n*-butane + éthanol (à 323 K). Holderbaum et al.⁶¹ et Moilanen et al.⁶² ont déterminé le diagramme de phases à l'aide de la méthode synthétique isotherme. Soo et al.⁶³ l'ont étudié à l'aide d'un dispositif équipé de deux ROLSITM classiques, donc pour des pressions au-dessus de 3 bar. Ces données et celles mesurées dans ce travail sont présentées dans la Figure F-1.

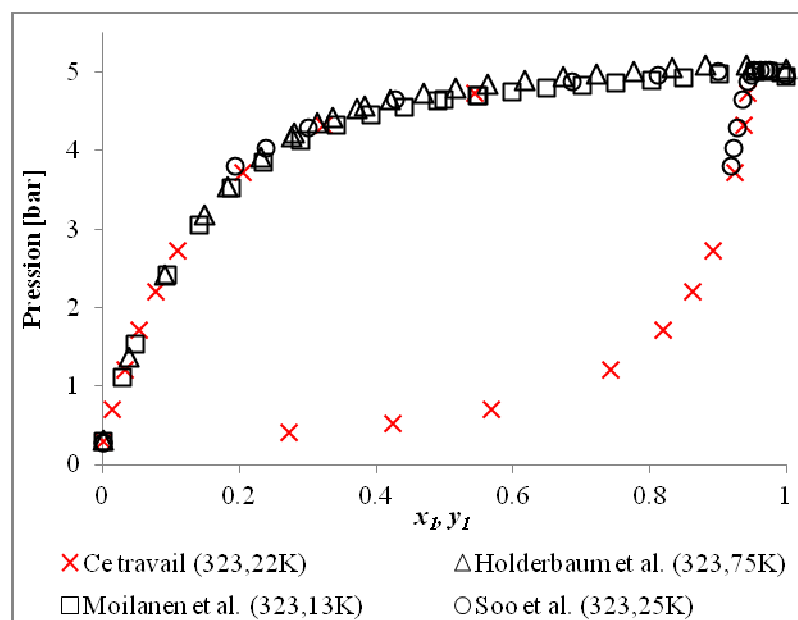


Figure F-1. Equilibre Liquide-Vapeur du système binaire *n*-butane (1) + éthanol (2).

D'après la Figure F-1, nous pouvons constater que les 4 sets de données sont cohérents entre eux tant sur la phase liquide que vapeur, malgré les différentes techniques employées. La méthode synthétique isotherme est capable de couvrir entièrement la plage de pression, mais sans fournir les compositions de la phase vapeur. Soo et al.⁶³ n'ont pu mesurer des données *PTxy* qu'à partir de 3,8 bar. Le nouvel appareillage développé au cours de cette thèse permet de déterminer le diagramme de phases complet (P-T-x-y) sur toute la plage de pression.

Les données obtenues pour les 3 autres systèmes binaires sont également cohérentes avec celles dans la littérature. Après l'étape de validation, de nouvelles données d'ELV ont été mesurées pour le système binaire 1-pentanethiol + 1-pentanol et le système ternaire 1-pentanethiol + 1-pentanol + *n*-hexane. Ces nouvelles données ont servi à la validation du modèle GC-PC-SAFT.

F.3. Modélisation par l'EdE GC-PC-SAFT

F.3.1. Présentation de l'EdE PC-SAFT

Les EdEs SAFT sont aussi appelées « EdEs moléculaires », car elles traitent explicitement les attributs moléculaires importants dans les fluides réels. Une molécule est considérée comme une chaîne de segments sphériques. Les différentes interactions entre les segments (ex. dispersion, association, multipolarité etc.) sont des perturbations de l'état de référence. Les versions de SAFT se différencient principalement par le choix du fluide de référence, la façon dont il est approximé et le terme dispersif.

La version PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT) a été initialement développée par Gross et Sadowski^{41,42}. Son expression peut s'écrire sous forme d'une somme de différentes contributions à l'énergie libre d'Helmholtz (a) :

$$a = a^{GP} + \underbrace{[a^{hs} + (a^{chain} + a^{disp} + a^{ass} + a^{pol})]}_{a^R} \quad \text{Eq. F-1}$$

Chaque terme représente une contribution indiquée par l'exposant : **GP** est la contribution du gaz parfait (état de référence), **hs** est la contribution de segments de sphères dures, **chain** est la formation de chaîne, **disp** est la dispersion, **ass** est l'effet associatif et **pol** est la multipolarité. Dans ce travail, le terme dipôle-dipôle proposé par Jog et Chapman^{64,65} a été retenu. La Figure F-2 schématise les différents termes de l'EdE PC-SAFT.

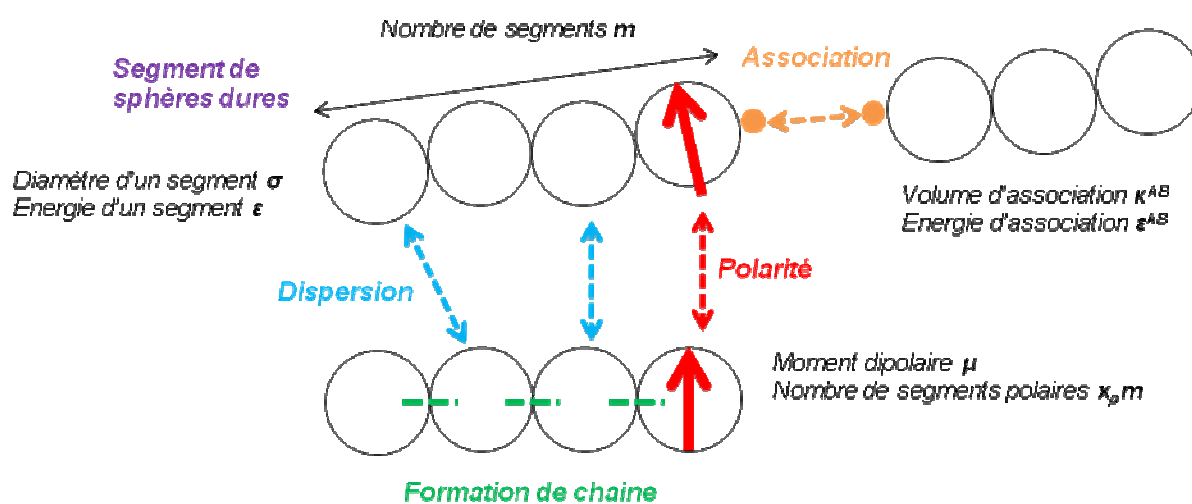


Figure F-2. Illustration des différentes contributions de l'EdE PC SAFT et les paramètres associés.

Le Tableau F-1 récapitule les paramètres ajustables dont PC-SAFT a besoin pour caractériser un corps purs. Selon la nature de la molécule en question, 3 à 7 paramètres

ajustables sont requis. Le moment dipolaire de la molécule est aussi un paramètre du modèle. Néanmoins, la valeur expérimentale est souvent utilisée sans ajustement. Des paramètres d'interactions binaires peuvent être introduits pour représenter un mélange.

Tableau F-1. Bilan des paramètres ajustables de PC-SAFT

Paramètre de base	Paramètre spécifique pour le terme associatif	Paramètre spécifique pour le terme dipolaire
nombre de segments : m diamètre de segment : σ énergie de segment : ε	énergie d'association : ε^{AB} fraction de volume d'association : κ^{AB}	Nombre des segments polaires : $x_p m$

F.3.2. Contribution de groupes

Tamouza et al.⁴⁵ ont appliqué une méthode de Contribution de Groupes aux hydrocarbures. La méthode a été ensuite appliquée à plusieurs familles de composés organiques^{50,51,66–69}. Pour obtenir les paramètres d'un groupe, la stratégie est d'effectuer l'ajustement sur la famille de composés purs définissant le groupe en question.

La méthode de Contribution de Groupe de Tamouza et al. consiste à calculer les paramètres m , σ et ε d'un corps pur à partir des paramètres des groupes constituants. En revanche, les paramètres d'association et de polarité sont spécifiques avec groupes associatifs et/ou polaires. Ils s'appliquent directement à la molécule entière. Tamouza⁷⁰ a ajusté les paramètres des groupes (CH₃) et (CH₂) en considérant la famille des n-alcanes. Nous avons réutilisés ces paramètres pour ajuster ceux des groupes (S) et (SH) respectivement sur les familles des sulfures et des 1-mercaptans. En raison de l'utilisation d'un terme dipolaire différent de celui de Nguyen Huynh et al.⁴⁹, nous avons réajusté les paramètres du groupe (OH) sur la famille des 1-alcools. Nous présentons brièvement la méthodologie d'ajustement.

- Sulfures (R-S-R')

Les molécules de sulfures sont dipolaires et non auto-associatives. Les sulfures considérés ici disposent de deux chaînes alkyles linéaires. Un seul jeu de paramètres σ et ε est ajusté pour toute la famille. En revanche, pour distinguer les isomères, nous supposons que le paramètre m du groupe (S) dépend de sa position dans la chaîne carbonée. Etant donné que la variation de moment dipolaire est faible par rapport à la longueur de la chaîne carbonée, une valeur moyenne est attribuée à tous les sulfures. Une seule valeur du nombre de segments polaires $x_p m$ est ajustée.

- 1-Mercaptans (R-SH)

Les molécules de 1-mercaptans sont dipolaires. Comme il a été montré que les liaisons hydrogènes entre les molécules d'H₂S ont une faible énergie par rapport à celles entre les molécules d'H₂O ⁷¹, nous supposons que les 1-mercaptans sont des composés non auto-associatifs. Le moment dipolaire est considéré constant pour toute la famille. Une seule valeur du nombre de segments polaires $x_p m$ est ajustée.

- 1-Alcools (R-OH)

Les molécules de 1-alcools sont dipolaires et auto-associatives. Nous supposons que les paramètres d'association κ^{AB} et ε^{AB} sont indépendants de la longueur de la chaîne carbonée, comme l'ont indiqué Nguyen Huynh et al. ⁴⁹. Ainsi, un seul jeu de paramètres d'association est ajusté pour toute la série. Le schéma associatif est de type 2B selon la classification de Huang et Radosz ⁷². Le moment dipolaire est constant pour toute la famille. La valeur de $x_p m$ obtenue par Al-Saifi et al. ⁷³ est réutilisée.

Un récapitulatif des paramètres de groupes est présenté dans le Tableau F-2.

Tableau F-2. Bilan des paramètres de groupes réutilisables et ajustés dans ce travail

Familles d'intérêt	Groupes déjà paramétrés	Groupes d'intérêt	Paramètres ajustés
n-Alcanes	(CH ₃) (CH ₂)	--	--
Sulfures		(S)	m, σ, ε $x_p m$
1-Mercaptans		(SH)	m, σ, ε $x_p m$
1-Alcools		(OH)	m, σ, ε $\varepsilon^{AB}, \kappa^{AB}, (x_p m)$

9 sulfures, 7 1-mercaptans et 8 1-alcools ont été compris dans notre base de régression. Des données expérimentales de P_{sat} et $\rho_{liq.sat}$ ont été utilisées pour l'ajustement. Nous avons déterminé les paramètres de groupes en minimisant la fonction « objectif » au moyen d'un algorithme de Simplex. La difficulté d'ajustement du paramètre $x_p m$ a été soulignée par Dominik et al. ⁷⁴, à cause de la faible contribution de la polarité aux interactions attractives. Par conséquent, nous avons inclus des données d'ELV des mélanges binaires avec des *n*-

alcanes, lors de l'ajustement des paramètres des groupes (S) et (SH). Ces mélanges binaires sont : diéthyle sulfure + *n*-butane (mesuré dans ce travail) et 1-propanethiol + *n*-butane ¹⁴.

F.3.3. Exemples de résultats obtenus

Les résultats de régression sont présentés sous forme d'histogramme (Figure F-3) présentant les déviations absolues moyennes ($DAM(\%) = \frac{1}{N_\theta} \sum \left| \frac{\theta^{exp} - \theta^{cal}}{\theta^{exp}} \right| \times 100$) par rapport aux données expérimentales. Bien que les déviations soient généralement inférieures à 5%, les données concernant les mercaptans sont moins bien corrélées que celles correspondantes aux sulfures. Cette observation est probablement liée aux simplifications considérées concernant les paramètres de polarité : moment dipolaire et $x_p m$ considérés comme constants. Le retraitement des 1-alcools engendre des résultats similaires que ceux obtenus par Nguyen Huynh et al. ⁴⁹.

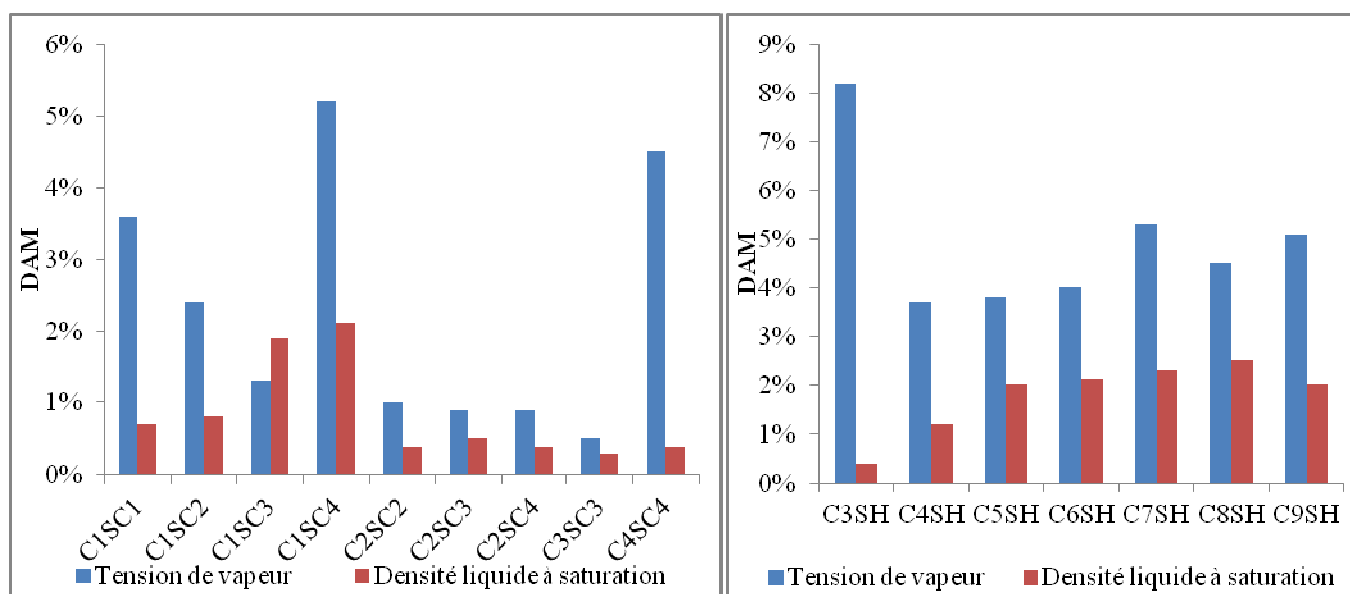


Figure F-3. Résultats de régression des paramètres de groupes (S) et (SH)

Ayant obtenu les paramètres de groupes, nous avons prédit des propriétés thermodynamiques de corps purs (tension de vapeur, densité liquide, enthalpie de vaporisation, capacité calorifique) et de mélanges (ELV et enthalpie de mélange). Les résultats de prédiction sont comparés avec les données disponibles pour tester la capacité prédictive de GC-PC-SAFT.

La prédiction de tension de vapeur et densité liquide a été effectuée pour plusieurs sulfures et mercaptans exclus de la base de régression. Nous avons également testé la capacité

prédictive du modèle pour l'enthalpie de vaporisation et la capacité calorifique de liquide à saturation. Les déviations sont globalement inférieures à 10%.

Des diagrammes d'ELV de systèmes binaires ont été prédits sans paramètres d'interaction binaire. 4 types de systèmes ont été traités : sulfure + *n*-alcane, 1-mercaptan + *n*-alcane, sulfure + 1-alcool et 1-mercaptan + 1-alcool. L'EdE GC-PC-SAFT est capable de bien prédire les diagrammes d'ELV des systèmes sulfure + *n*-alcane et 1-mercaptan + *n*-alcane (DAM sur les pressions de bulle inférieure à 5%). La Figure F-4 présente deux diagrammes prédits par GC-PC-SAFT et la comparaison avec des données expérimentales ^{12,14}. En revanche, les diagrammes des systèmes avec des 1-alcools sont plus difficiles à reproduire, en raison de la présence de l'association croisée entre les groupes (S) et (OH). Nous avons comparé les résultats de prédiction sans et avec l'association croisée. Aucune des deux approches n'est capable de prédire la totalité de diagrammes.

La prédiction de l'enthalpie de mélange a été réalisée. Les déviations sont globalement autour de 10% pour les systèmes dont les molécules ont des tailles similaires. Mais elles augmentent lorsque la différence de tailles devient plus importante.

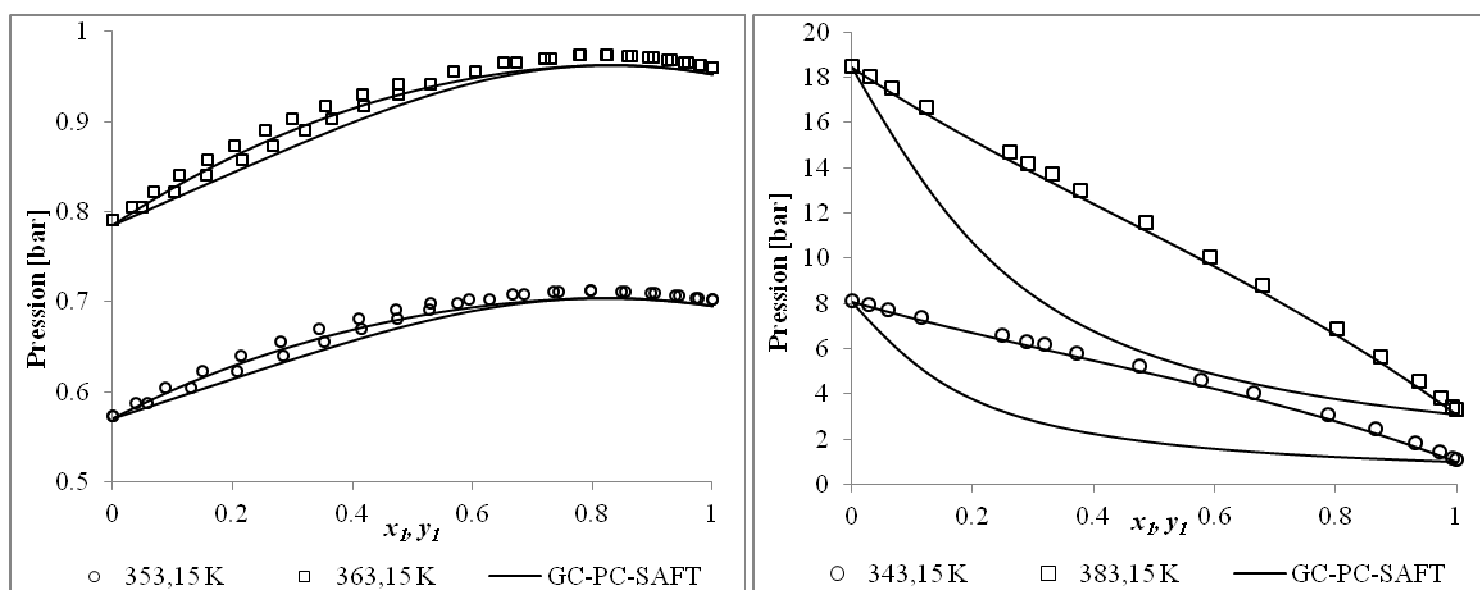


Figure F-4. Equilibre Liquide-Vapeur de deux systèmes binaires. Gauche : diéthyle sulfure (1) + *n*-heptane (2) ¹² ; Droite : 1-propanethiol (1) + *n*-butane (2) ¹⁴

F.4. Conclusion

Les composés soufrés sont répandus dans divers secteurs industriels. La connaissance de diagrammes de phases est essentielle pour le dimensionnement des procédés de séparation. Etant donnée la complexité des mélanges et pour des raisons économiques, des modèles

thermodynamiques prédictifs sont souvent utilisés. Le développement et la validation des modèles prédictifs nécessitent un minimum de données expérimentales. Toutefois, après la recherche bibliographique, nous avons mis en évidence un manque de données d'ELV concernant ces composés, par conséquent le besoin de développer des équipements adaptés.

Dans ce travail, nous avons développé un dispositif expérimental innovant pour des mesures d'ELV des pressions comprises entre 0,1 et 10 bar. Ce dispositif est basé sur la méthode statique-analytique. Les échantillonnages des phases sont réalisés via deux échantillonneurs capillaires ROLSITM. Nous avons mis en place des adaptations spécifiques permettant l'échantillonnage à $P < 3$ bar. Des systèmes binaires connus ont été étudiés pour valider le nouveau dispositif. Après l'étape de validation, de nouvelles données ont été mesurées pour le développement du modèle prédictif choisi.

L'EdE PC-SAFT couplée avec la méthode de Contribution de Groupes de Tamouza et al. a été choisie. Nous avons introduit un terme polaire dans PC-SAFT et étudié deux familles de composés soufrés : les sulfures et les 1-mercaptans. L'EdE GC-PC-SAFT a montré sa capacité de bien corrélérer et prédire les propriétés thermodynamiques des corps purs. Des diagrammes d'ELV de mélanges binaires ont été prédits. Des valeurs d'enthalpie de mélange ont été également calculées. La comparaison entre la prédiction et les données expérimentales montre des résultats prometteurs.

Cette thèse offre de nombreuses perspectives pour l'obtention de nouvelles données d'ELV à basse pression et l'utilisation du modèle développé. Les applications visées concernent la réfrigération, l'absorption réactive des gaz acides, la pharmacie, les biocarburants, etc.

Références des Annexes

- (1) McKeigue, K.; Gulari, E. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of 1-Alcohols in Carbon Disulfide. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, 31 (3), 278–283.
- (2) Daubert, T. E.; Danner, R. P.; Sibul, H. M.; Stebbins, C. C. *DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties*; Design Institute for Physical Property Data, AIChE: New York, NY, 1993.
- (3) Sapei, E.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Pokki, J.-P.; Alopaeus, V. Phase Equilibria on Binary Systems Containing Diethyl Sulfide. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 301 (2), 200–205.
- (4) Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15 (1), 59–64.
- (5) Wasserman, L. A. *All of Statistics: A Concise Course in Statistical Inference*; Springer texts in statistics; Springer: New-York (N.Y.), 2004.
- (6) Soo, C.-B. Experimental Thermodynamic Measurements of Biofuel-Related Associating Compounds and Modeling Using the PC-SAFT Equation of State, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris: Paris, France, 2011.
- (7) Yaws, C. *Chemical Properties Handbook*; McGraw-Hill: USA, 1999.
- (8) *ThermoDataEngine*; National Institute of Standards and Technology: USA, 2008.
- (9) Haimi, P.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Alopaeus, V. Infinite Dilution Activity Coefficient and Vapour Liquid Equilibrium Measurements for Dimethylsulphide and Tetrahydrothiophene with Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib* **2010**, 295 (1), 17–25.
- (10) Haimi, P.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Pakkanen, M.; Aittamaa, J.; Keskinen, K. I. Isothermal Binary Vapour-liquid Equilibrium for Butanes and Butenes with Dimethylsulphide. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 266 (1–2), 143–153.
- (11) Sapei, E.; Zaytseva, A.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Aittamaa, J. Vapor-Liquid Equilibrium for Binary System of Diethyl Sulfide + N-Hexane at (338.15 and 323.15) K and Diethyl Sulfide + 1-Hexene at (333.15 and 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52 (2), 571–576.
- (12) Sapei, E.; Zaytseva, A.; Uusi-Kyyny, P.; Keskinen, K. I.; Aittamaa, J. Vapor-Liquid Equilibrium for Binary System of Diethyl Sulfide + N-Heptane and Diethyl Sulfide + 2,2,4-Trimethylpentane at (363.15 and 353.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52 (1), 192–198.
- (13) Ferhat-Hamida, Z.; Philippe, R.; Merlin, J. C. Thermodynamic Properties of Binary Mixtures Containing Thiaalkanes. I. Excess Enthalpies of N-Thiaalkane + N-Alkane Mixtures. *J. Chim. Phys.* **1979**, 76 (2), 130.
- (14) Giles, N. F.; Wilson, L. C.; Wilson, G. M.; Wilding, W. V. Phase Equilibria on Eight Binary Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42 (6), 1067–1074.
- (15) Kilner, J.; McBain, S. E.; Roffey, M. G. (Vapour+liquid) Equilibria of (methanethiol or Ethanethiol or Propan-1-Thiol or Butan-1-Thiol+ N-Hexane or N-Decane or Toluene or Water) for Mole Fractions $X = 0$ to 0.2 of Thiol at Temperatures between 323 and 373 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1990**, 22 (2), 203–210.
- (16) Letcher, T. M.; Bricknell, B. C. Calorimetric Investigation of the Interactions of Some Hydrogen-Bonded Systems at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41 (2), 166–169.
- (17) Allred, G. C.; Beets, J. W.; Parrish, W. R. Excess Properties for 1-Butanethiol + Heptane, + Cyclohexane, + Benzene, and + Toluene. 2. Excess Molar Enthalpies at 283.15, 298.15, and 333.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40 (5), 1062–1066.
- (18) Sapei, E.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Pakkanen, M.; Keskinen, K. I.; Alopaeus, V. Vapor-liquid Equilibrium Measurements of Dimethylsulfide, +ethanol, +dimethylether, +methylacetate with a Static Total Pressure Method. *Fluid Phase Equilib* **2013**, 355, 34–39.

- (19) Oracz, P. *Int DATA Ser Sel Data Mix. Ser A* **1986**, No. 2, 72–11.
- (20) Wang, C.; Li, H.; Zhu, L.; Han, S. Isothermal and Isobaric Vapor + Liquid Equilibria of N,N-Dimethylformamide + N-Propanol + N-Butanol. *Fluid Phase Equilib* **2001**, 189 (1–2), 119–127.
- (21) Mara, K.; Bhethanabotla, V. R.; Campbell, S. W. Total Pressure Measurements for 1-Propanol + 1-Pentanol, 1-Propanol + 2-Pentanol, 2-Propanol + 1-Pentanol, and 2-Propanol + 2-Pentanol at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib* **1997**, 127 (1–2), 147–153.
- (22) Singh, J.; Benson, G. C. Vapor–liquid Equilibrium Studies of N-Propanol–n-Decanol Mixtures. *Can. J. Chem.* **1968**, 46 (12), 2065–2069.
- (23) Barger, G.; Weichselbaum, T. E. A New Synthesis of Methionine. *Biochem. J.* **1931**, 25 (4), 997–1000.
- (24) Ghosh, P.; Katare, S.; Patkar, P.; Caruthers, J. M.; Venkatasubramanian, V.; Walker, K. A. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model. *Rubber Chem. Technol.* **2003**, 76 (3), 592–693.
- (25) Hoffert, W. H.; Wendtner, K. Reaction of Sulphur, Hydrogen Sulphide, and Mercaptans with Saturated Hydrocarbons. *J. Inst. Pet.* **1949**, 35, 171–192.
- (26) Vistisen, P. Ø.; Zeuthen, P. Reactions of Organic Sulfur and Nitrogen Compounds in the FCC Pretreater and the FCC Unit. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (21), 8471–8477.
- (27) Parlement européen et du Conseil. Directive 2003/17/CE. March 3, 2003.
- (28) Twu, C. H.; Tassone, V.; Sim, W. D. Accurately Predict the VLE of Thio-Hydrocarbon Mixtures. *Chem. Eng. Prog.* **2004**, 100 (9), 39–54.
- (29) Pitzer, K. S.; Lippmann, D. Z.; Curl, R. F.; Huggins, C. M.; Petersen, D. E. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization1. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (13), 3433–3440.
- (30) Lee, B. I.; Kesler, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE J.* **1975**, 21 (3), 510–527.
- (31) Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1975**, 21 (6), 1086–1099.
- (32) Weidlich, U.; Gmehling, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and γ_{∞} . *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26 (7), 1372–1381.
- (33) Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26 (11), 2274–2286.
- (34) Jaubert, J.-N.; Mutelet, F. VLE Predictions with the Peng–Robinson Equation of State and Temperature Dependent Kij Calculated through a Group Contribution Method. *Fluid Phase Equilib* **2004**, 224 (2), 285–304.
- (35) Holderbaum, T.; Gmehling, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilib* **1991**, 70 (2–3), 251–265.
- (36) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids. *Fluid Phase Equilib* **1989**, 52, 31–38.
- (37) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29 (8), 1709–1721.
- (38) Banaszak, M.; Chiew, Y. C.; O’Lenick, R.; Radosz, M. Thermodynamic Perturbation Theory: Lennard-Jones Chains. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100 (5), 3803–3807.
- (39) Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N. Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106 (10), 4168–4186.

- (40) Galindo, A.; Davies, L. A.; Gil-Villegas, A.; Jackson, G. The Thermodynamics of Mixtures and the Corresponding Mixing Rules in the SAFT-VR Approach for Potentials of Variable Range. *Mol. Phys.* **1998**, 93 (2), 241–252.
- (41) Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 1224–1260.
- (42) Gross, J.; Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 5510–5515.
- (43) Gross, J.; Spuhl, O.; Tumakaka, F.; Sadowski, G. Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42 (6), 1266–1274.
- (44) Vijande, J.; Piñeiro, M. M.; Bessi res, D.; Saint-Guirons, H.; Legido, J. L. Description of PVT Behaviour of Hydrofluoroethers Using the PC-SAFT EOS. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6 (4), 766–770.
- (45) Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Group Contribution Method with SAFT EOS Applied to Vapor Liquid Equilibria of Various Hydrocarbon Series. *Fluid Phase Equilib* **2004**, 222–223, 67–76.
- (46) Tihic, A.; Kontogeorgis, G. M.; von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Constantinou, L. A Predictive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State: Application to Polymer Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (15), 5092–5101.
- (47) Lymperiadis, A.; Adjiman, C. S.; Galindo, A.; Jackson, G. A Group Contribution Method for Associating Chain Molecules Based on the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT- γ). *J. Chem. Phys.* **2007**, 127 (23), 234903.
- (48) NguyenThi, T. X.; Tamouza, S.; Tobaly, P.; Passarello, J.-P.; de Hemptinne, J.-C. Application of Group Contribution SAFT Equation of State (GC-SAFT) to Model Phase Behaviour of Light and Heavy Esters. *Fluid Phase Equilib* **2005**, 238 (2), 254–261.
- (49) NguyenHuynh, D.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Application of GC-SAFT EOS to Polar Systems Using a Segment Approach. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 264 (1–2), 62–75.
- (50) NguyenHuynh, D.; Falaix, A.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Predicting VLE of Heavy Esters and Their Mixtures Using GC-SAFT. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 264 (1–2), 184–200.
- (51) Rozmus, J.; de Hemptinne, J.-C.; Mougin, P. Application of GC-PPC-SAFT EoS to Amine Mixtures with a Predictive Approach. *Fluid Phase Equilib* **2011**, 303 (1), 15–30.
- (52) Dohrn, R.; Peper, S.; Fonseca, J. M. S. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2000–2004). *Fluid Phase Equilib* **2010**, 288 (1–2), 1–54.
- (53) Susial, P.; Sosa-Rosario, A.; Rios-Santana, R. Vapor–Liquid Equilibria for Ethyl Acetate + Methanol at (0.1, 0.5, and 0.7) MPa. Measurements with a New Ebulliometer. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55 (12), 5701–5706.
- (54) Chen, R.; Zhong, L.; Xu, C. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Systems of Toluene + Ethanol and Toluene + Isopropanol at (101.3, 121.3, 161.3, and 201.3) kPa. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57 (1), 155–165.
- (55) Reddy, P.; Raal, J. D.; Ramjugernath, D. A Novel Dynamic Recirculating Apparatus for Vapour–liquid Equilibrium Measurements at Moderate Pressures and Temperatures. *Fluid Phase Equilib* **2013**, 358, 121–130.
- (56) Laugier, S.; Richon, D. New Apparatus to Perform Fast Determinations of Mixture Vapor–liquid Equilibria up to 10 MPa and 423 K. *Rev. Sci. Instrum.* **1986**, 57 (3), 469–472.

- (57) Baba-Ahmed, A.; Guilbot, P.; Richon, D. New Equipment Using a Static Analytic Method for the Study of Vapour–liquid Equilibria at Temperatures down to 77 K. *Fluid Phase Equilib* **1999**, 166 (2), 225–236.
- (58) Guilbot, P.; Valtz, A.; Legendre, H.; Richon, D. Rapid on-Line Sampler-Injector: A Reliable Tool for HT-HP Sampling and on-Line GC Analysis. *Analisis* **2000**, 28 (5), 426–431.
- (59) ARMINES. Procédé et dispositif pour prélever des micro-échantillons d'un fluide sous pression contenu dans un container. Brevet No. 2853414, 2003.
- (60) ARMINES. Dispositif pour prélever des micro-échantillons d'un fluide à l'état liquide contenu dans un container. Brevet No. Demande 1460309, 2014.
- (61) Holderbaum, T.; Utzig, A.; Gmehling, J. Vapour–liquid Equilibria for the System Butane/ethanol at 25.3, 50.6 and 72.5°C. *Fluid Phase Equilib* **1991**, 63 (1–2), 219–226.
- (62) Moilanen, P.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J.-P.; Pakkanen, M.; Aittamaa, J. Vapor–Liquid Equilibrium for Butane + Methanol, + Ethanol, + 2-Propanol, + 2-Butanol, and + 2-Methyl-2-Propanol (TBA) at 323 K. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53 (1), 83–88.
- (63) Soo, C.-B.; El Ahmar, E.; Coquelet, C.; Ramjugernath, D.; Richon, D. Vapor–liquid Equilibrium Measurements and Modeling of the N-Butane + Ethanol System from 323 to 423 K. *Fluid Phase Equilib* **2009**, 286 (1), 79–87.
- (64) Jog, P. K.; Chapman, W. G. Application of Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory to Dipolar Hard Sphere Chains. *Mol. Phys.* **1999**, 97 (3), 307–319.
- (65) Jog, P. K.; Sauer, S. G.; Blaesing, J.; Chapman, W. G. Application of Dipolar Chain Theory to the Phase Behavior of Polar Fluids and Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40 (21), 4641–4648.
- (66) Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Application to Binary Mixtures of a Group Contribution SAFT EOS (GC-SAFT). *Fluid Phase Equilib* **2005**, 228–229, 409–419.
- (67) Thi, C. L.; Tamouza, S.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Modeling Phase Equilibrium of H₂ + N-Alkane and CO₂ + N-Alkane Binary Mixtures Using a Group Contribution Statistical Association Fluid Theory Equation of State (GC-SAFT-EOS) with a Kij Group Contribution Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (20), 6803–6810.
- (68) NguyenHuynh, D.; Benamira, M.; Passarello, J.-P.; Tobaly, P.; de Hemptinne, J.-C. Application of GC-SAFT EOS to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib* **2007**, 254 (1–2), 60–66.
- (69) Rozmus, J.; de Hemptinne, J.-C.; Ferrando, N.; Mougin, P. Long Chain Multifunctional Molecules with GC-PPC-SAFT: Limits of Data and Model. *Fluid Phase Equilib* **2012**, 329, 78–85.
- (70) Tamouza, S. Evaluation d'une équation d'état basée sur la mécanique statistique, Paris XIII, 2004.
- (71) Sengers, J. V.; Kayser, R. F.; Peters, C. J.; White, H. J. *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*; Elsevier, 2000.
- (72) Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29 (11), 2284–2294.
- (73) Al-Saifi, N. M.; Hamad, E. Z.; Englezos, P. Prediction of Vapor–liquid Equilibrium in Water–alcohol–hydrocarbon Systems with the Dipolar Perturbed-Chain SAFT Equation of State. *Fluid Phase Equilib* **2008**, 271 (1–2), 82–93.
- (74) Dominik, A.; Chapman, W. G.; Kleiner, M.; Sadowski, G. Modeling of Polar Systems with the Perturbed-Chain SAFT Equation of State. Investigation of the Performance of Two Polar Terms. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (17), 6928–6938.

Développement d'un Dispositif Expérimental Original et d'un Modèle Prédictif pour l'Etude Thermodynamique des Composés Soufrés

RESUME : Les composés soufrés sont répandus dans divers secteurs industriels. La conception et/ou l'optimisation des procédés impliquant ces composés nécessite de connaître leurs propriétés thermodynamiques. Etant donnée la complexité des mélanges et pour des raisons économiques, des modèles thermodynamiques «prédictifs» sont souvent utilisés. Le développement et la validation de ces modèles nécessitent des données expérimentales. Notre étude bibliographique ciblant les sulfures (R-S-R'), les 1-mercaptans (R-SH) et leurs éventuels solvants (les *n*-alcane et les 1-alcools) nous a permis de mettre en évidence un manque de données concernant ces composés. De plus nous avons également observé un manque de techniques expérimentales adaptés, et de ce fait le besoin de développer un nouveau dispositif expérimental.

Au cours de cette thèse, nous avons conçu un dispositif expérimental innovant permettant la mesure des équilibres liquide-vapeur à des pressions comprises entre 0,1 et 10 bar. Ce dispositif est basé sur la méthode « statique-analytique ». Nous avons mis en place deux adaptations spécifiques aux échantillonneurs capillaires ROLSITM pour permettre l'échantillonnage à ces pressions. De nouvelles données des mélanges binaires et ternaires d'intérêt ont été ainsi mesurées.

Le modèle thermodynamique prédictif choisi est PC-SAFT couplé avec une méthode de Contribution de Groupes (GC-PC-SAFT). Un terme polaire a été introduit. Le travail s'est focalisé sur l'étude de deux familles représentatives de composés soufrés : les sulfures et les 1-mercaptans. Le modèle GC-PC-SAFT a montré sa capacité de bien corrélérer et prédire les propriétés thermodynamiques des corps purs. L'ajustement des paramètres s'est appuyé sur les données de la littérature et celles obtenues par le nouvel équipement. Les diagrammes de phases des mélanges binaires (sulfure + *n*-alcane, sulfure + 1-alcool, 1-mercaptan + *n*-alcane et 1-mercaptan + 1-alcool) et ternaires (1-mercaptan + *n*-alcane + 1-alcool) ont été prédits.

Mots clés : Appareillage, Basse pression, Composés soufrés, Modélisation, PC-SAFT, Contribution de groupes

Development of an Original Experimental Apparatus and a Predictive Model for the Thermodynamic Study of Sulfur Compounds

ABSTRACT: Sulfur compounds are widespread in various industrial fields. Design and/or optimization of the processes involving these compounds require accurate knowledge of thermodynamic properties of the concerned mixtures. Considering the complexity of industrial mixtures and for economical reasons, one may look to thermodynamic models with predictive features. To develop and validate these models, a minimum number of experimental data are required. Our literature review on sulfides (R-S-R'), 1-thiols (R-SH) and their possible solvents (*n*-alkanes and 1-alkanols) has shown a lack of data and of adapted experimental method. This observation leads to the need of developing a new experimental apparatus.

In this work, we designed an innovative experimental apparatus for vapor-liquid-equilibrium measurements in the pressure range of [0.1 – 10] bar. The new apparatus is based on the "static-analytic" method. The key improvements are the two adaptations made for ROLSITM capillary samplers to achieve phase sampling in this pressure range. After validating the newly developed apparatus, new data of binary and ternary mixtures of interest were measured in order to develop a new predictive thermodynamic model focusing on sulfur compounds.

The proposed predictive model is the PC-SAFT equation of state combined with a group contribution method (GC-PC-SAFT). We incorporated a polar term into PC-SAFT and investigated two representative families of sulfur compounds: sulfides and 1-thiols. The GC-PC-SAFT model proved reliable in correlating and predicting thermodynamic properties of pure compounds. Model parameters were fitted to the data found in the literature, as well as to those obtained through the new apparatus. Phase diagrams of some binary (sulfide + *n*-alkane, sulfide + 1-alkanol, 1-thiol + *n*-alkane and 1-thiol + 1-alkanol) and ternary (1-mercaptan + *n*-alkane + 1-alcohol) mixtures were predicted.

Keywords : Apparatus, Low pressure, Sulfur compounds, Modeling, PC-SAFT, Group contribution