

La compressibilité du méthane jusqu'à 3.000 kg/cm² (*)

C.D.U. 533.21 : 547.211

L. DEFFET, L. LIALINE et F. FICKS

Institut Belge des Hautes Pressions, Sterrebeek.

La connaissance de certaines grandeurs thermodynamiques fondamentales des gaz, telles que la compressibilité en fonction de la température et la chaleur spécifique, est indispensable pour le calcul précis d'avancement des réactions chimiques sous pressions élevées.

L'Institut Belge des Hautes Pressions s'est spécialisé dans ce domaine et a, en particulier, déterminé l'équation d'état du méthane au moyen d'une méthode dérivée de celle d'Amagat.

On obtient la relation entre la pression, le volume et la température; grâce à une méthode de calcul particulière, on en déduit l'équation d'état du gaz considéré.

De telles mesures ont été menées, pour le méthane, jusqu'à 3.000 kg/cm² et 150° C.

Voor een nauwkeurige berekening van het verloop van een chemische reactie onder hoge drukken is het noodzakelijk zekere fundamentele thermodynamische grootheden, zoals de samendrukbaarheid in functie van de temperatuur en de specifieke warmte, te kennen.

Het Belgische Instituut van de Hoge Drukken heeft zich bijzonder op dit gebied toegelegd, meer bepaald heeft ze de toestandsvergelijking van methaan opgesteld volgens een werkwijze afgeleid van de methode van Amagat.

Men verkrijgt het verband tussen druk, volume en temperatuur; dank zij een bijzondere berekeningsmethode kan men er de toestandsvergelijking van het beschouwde gas uit afleiden.

Dergelijke metingen werden uitgevoerd voor methaan tot 3000 kg/cm² en 150° C.

I. — INTRODUCTION.

Le calcul précis des vitesses de réaction, ainsi que de celui de leur degré d'avancement et de leurs constantes d'équilibre ne peuvent se réaliser qu'à partir de données thermodynamiques précises.

Dans le cas des réactions en phase gazeuse, ces données manquent presque totalement pour des pressions supérieures à 1.000 kg/cm².

Devant une telle carence, l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture a largement subsidié l'I.B.H.P. pour la création d'un laboratoire de thermodynamique expérimentale sous pressions élevées, dû à l'initiative du Professeur E. Mertens de Wilmars.

Les équations d'état des gaz se situent parmi les grandeurs thermodynamiques les plus impor-

tantes à définir : en effet, à partir de ces données établies soit sur des constituants purs, soit sur leurs mélanges à l'équilibre, on peut déduire l'influence de la pression sur l'équilibre chimique de la réaction considérée. Ainsi, la méthode de calcul dite « du diagramme synoptique »¹⁾, basée sur la connaissance de la chaleur spécifique des gaz aux conditions normales, et de la variation de leurs entropies et enthalpies en fonction de la pression, nécessite pour ces dernières la détermination de l'équation d'état de ces gaz.

De telles mesures sont longues, difficiles et coûteuses : elles ne paraissent indispensables que pour des réactions déjà réalisées dans l'industrie, mais dont on souhaite améliorer le rendement, par une meilleure connaissance de leurs constantes d'équilibre sous pressions élevées.

Comme exemples de tels cas, on peut citer la synthèse de l'ammoniac et de nombreuses réactions dont la base est le méthane. Ceci justifie le choix des gaz que nous avons étudiés : le mélange stoechiométrique $N_2 + 3 H_2$ dont les résultats ont été fournis en 1957²⁾ et 1958³⁾, et le méthane qui fait l'objet de l'actuelle présentation.

(*) Communication au XXXIV^e Congrès International de Chimie Industrielle (Section 2: Génie Chimique), Belgrade, 22-28 septembre 1963. Recherches subsidiées par l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture - I.R.S.I.A.

II. — EXPOSE DE LA METHODE.

1. — Avant-propos.

La méthode originelle d'Amagat ⁴⁾ est basée sur la détermination du volume d'une certaine quantité d'un gaz en fonction de la pression, par une méthode volumétrique isotherme.

La technique que nous avons mise au point pour la mesure de la compressibilité des gaz, et ensuite du calcul de leur équation d'état, est basée sur les principes utilisés par Amagat et peut être décrite comme suit :

On introduit le gaz ou le mélange gazeux dans une ampoule constituée de renflements sphériques reliés entre eux par des tubes capillaires, au travers desquels passent des contacts électriques. La sphère inférieure est terminée par un capillaire plongeant dans un récipient rempli de mercure, et cet ensemble est placé dans une chambre d'expérience résistante.

Lorsque l'on exerce une certaine pression sur le mercure, celui-ci pénètre dans l'ampoule et lorsqu'il atteint le premier contact électrique, on arrête la montée en pression. Quand l'équilibre thermique est obtenu, on mesure la pression exercée sur le mercure. D'autre part, on connaît la température du gaz, ainsi que le volume de chacun des renflements de l'ampoule, ceux-ci ayant été préalablement jaugés.

A une température donnée, on définit les valeurs isothermes de pression et de volume pour chacun des renflements de l'ampoule, c'est-à-dire au niveau de chacun des contacts.

Cette méthode n'exige pas la connaissance de la masse du gaz ; elle n'est limitée du point de vue de la pression que par la résistance des appareils et l'étendue des moyens de mesure, mais l'échelle des températures ne peut s'étendre que du point de congélation du mercure à 175° C environ, température à laquelle les vapeurs de mercure risquent de fausser les mesures.

Notre laboratoire a fixé la limite des pressions de mesure en thermodynamique expérimentale à 3.000 kg/cm² estimant que celle-ci était suffisante pour des valeurs destinées aux applications de l'industrie chimique ⁵⁾.

*
**

L'exposé de cette méthode a déjà été fait dans certaines publications et en particulier dans la revue « Industrie Chimique Belge » ⁶⁾ : il nous a cependant paru utile de la reprendre succinctement, certains perfectionnements y ayant été apportés. L'originalité de cet exposé ne réside d'ailleurs pas dans la description de la méthode, mais bien dans les résultats encore inédits obtenus sur le méthane.

2. — Ampoule volumétrique.

L'ampoule volumétrique, ou piézomètre, constitue la partie essentielle sur laquelle est basée la méthode. Ce piézomètre est constitué d'un récipient en verre, formé de plusieurs chambres volumétriques (en général huit ou neuf), séparées par des capillaires au travers desquels passent des fils en platine (fig. 1). Ces contacts sont reliés entre eux par des fils parfaitement isolés, fils dont la longueur est telle qu'ils introduisent une résistance électrique d'environ 10 ohms entre chacune des électrodes.

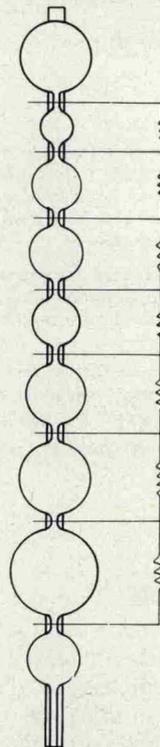


Fig. 1

Cette ampoule est introduite dans un récipient métallique contenant du mercure dans lequel plonge le dernier capillaire.

La partie supérieure de ce récipient métallique est fermée par un bouchon percé d'un trou, par lequel s'exerce la pression, transmise par un fluide compresseur quelconque (gaz ou huile). L'ensemble est placé dans un cylindre d'acier à paroi épaisse, résistant à des pressions de l'ordre de 4.000 kg/cm² ; ce cylindre est obturé par un bouchon au travers duquel passent des électrodes isolées et la tuyauterie d'amenée de pression.

Le remplissage du piézomètre constitue l'une des opérations les plus délicates de l'ensemble des manipulations. Il convient d'ailleurs de distinguer deux méthodes de remplissage, l'une étant réservée aux ampoules qui serviront à effectuer des mesures