
Norme internationale 6146

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par voie manométrique

Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Manometric method

Première édition — 1979-05-01

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6146:1979

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a43ca16-7e8e-4fa0-8f1b-cab4b20226a2/iso-6146-1979>

CDU 543.27 : 53.089.68

Réf. n° : ISO 6146-1979 (F)

Descripteurs : gaz, mélange de gaz, analyse chimique, analyse de gaz, préparation de spécimen d'essai, méthode manométrique.

Prix basé sur 19 pages

AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 6146 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse des gaz*, et a été soumise aux comités membres en novembre 1977.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

ISO 6146:1979

Afrique du Sud, Rép. d'	Inde	Tchécoslovaquie
Allemagne, R.F.	Irlande	Turquie
Australie	Mexique	URSS
Belgique	Pays-Bas	USA
Égypte, Rép. arabe d'	Philippines	Yougoslavie
Espagne	Pologne	
France	Roumanie	

Le comité membre du pays suivant l'a désapprouvée pour des raisons techniques :

Royaume-Uni

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par voie manométrique

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale spécifie une méthode manométrique de préparation des mélanges de gaz pour étalonnage dont la précision sur la valeur de la concentration de chacun des constituants peut varier dans de très larges limites selon les mélanges préparés. Par exemple, on peut obtenir, pour une concentration exprimée en rapport de pressions ou de moles¹⁾ une précision relative de 1 % pour les mélanges de gaz voisins des gaz parfaits²⁾, mais des erreurs très supérieures risquent d'être obtenues pour certains gaz hydrocarbures ou composés polaires par exemple.

Compte tenu du fait que les méthodes de calcul employées (Dalton, Amagat ou Kay) ne sont pas absolument rigoureuses, on utilise souvent cette méthode manométrique pour obtenir une première approximation des concentrations désirées et l'on mesure ensuite ces concentrations par une méthode de comparaison, et, le cas échéant, par une méthode analytique directe.

2 RÉFÉRENCE

ISO 6141, *Mélanges de gaz pour étalonnage — Certificat de préparation du mélange.*

3 PRINCIPE

La méthode est une méthode statique permettant la préparation de grandes quantités de mélanges de gaz pour étalonnage, disponibles sous pression.

Les constituants A, B, C... et le gaz de complément sont successivement injectés dans une enceinte de volume supposé constant et préalablement vidée et nettoyée (on néglige la dilatation de l'enceinte due aux variations de pression intérieure).

Après chaque injection, on mesure la pression dans l'enceinte.

La concentration en gaz pour étalonnage est égale au rapport de la variation de pression due à l'introduction du constituant pour étalonnage à la pression totale du mélange de gaz (rapport de pressions).

La transformation d'une concentration exprimée en rapport de pressions, en concentration exprimée en rapport de moles, s'obtient par différentes méthodes de calcul dont les plus courantes sont les suivantes :

- méthode de Dalton;
- méthode d'Amagat;
- méthode de Kay.

Elles sont exposées dans l'annexe B.

4 EXEMPLE DE RÉALISATION

4.1 Description du dispositif de remplissage

Le système manométrique de remplissage est représenté de façon schématique à la figure 1.

Les bouteilles à remplir (3), préalablement nettoyées, sont reliées à une rampe (1) comportant une série de manomètres (5 à 10) couvrant la gamme des pressions intéressantes. Au moins un de ces manomètres doit être un manomètre à vide (5), capable de mesurer la pression dans la rampe et dans les bouteilles de gaz pour étalonnage évacuées, avant l'admission des constituants pour étalonnage.

Les manomètres doivent avoir une précision relative adaptée à la précision souhaitée. Par exemple, pour une précision relative de 1 % sur la concentration, les manomètres devront avoir une précision relative d'au moins 0,5 %.

Les bouteilles de gaz à mélanger (constituants pour étalonnage (13) sont également connectées à une rampe (2). Les deux rampes (1) et (2) sont reliées par une vanne (16).

Des constituants volatils peuvent être introduits à partir de gaz liquéfiés refroidis, pour limiter leur pression partielle, à l'aide du dispositif (14-15).

Les bouteilles et toutes les pièces du système de remplissage doivent être conçues pour la pression maximale que l'on peut rencontrer, ou protégées de façon appropriée. Cette condition vaut en particulier pour les manomètres et les systèmes sous vide.

1) La transformation de la valeur de la concentration d'une unité dans une autre est d'autant plus difficile qu'un constituant gazeux est près de son point de saturation.

2) L'annexe A présente un bref rappel sur les propriétés des gaz parfaits et non parfaits.

4.2 Mode opératoire

Les gaz doivent être introduits dans le dispositif en respectant le mode opératoire suivant.

L'ensemble des rampes et des bouteilles à remplir est vidé jusqu'à une pression compatible avec le mélange recherché et l'on vérifie que cette pression résiduelle est stable après isolement du groupe de pompage; puis le premier constituant est alors introduit dans les bouteilles vides. Quand la pression désirée est atteinte, celle-ci est notée (l'élévation de pression doit se faire lentement afin d'éviter les erreurs dues aux variations importantes de température). Ensuite, toutes les vannes sont fermées et la rampe est à nouveau mise sous vide. Le deuxième composé est alors introduit dans la rampe sous une pression légèrement supérieure à celle du premier pour éviter le dégagement de celui-ci. Il est ensuite introduit dans la bouteille de gaz sous la pression désirée. Les autres constituants sont introduits en répétant le même mode opératoire jusqu'à ce que tous aient été injectés. Les concentrations de l'ordre de 10^{-6} en pression peuvent être préparées en mettant le dispositif sous vide puis en y injectant le composé. Ce dernier, à l'état de traces, est alors envoyé dans la bouteille de gaz pour étalonnage qui sera remplie avec le gaz de complément convenable.

Dans l'hypothèse d'un comportement idéal du constituant suivant la loi de Dalton, (la pression totale de remplissage d'un mélange est égale à la somme des pressions partielles des constituants de ce mélange)

$$p = \sum_{i=1}^n p_i$$

la concentration molaire est :

$$X_i = \frac{p_i}{p}$$

Si l'on considère des comportements de gaz réels et non plus de gaz parfaits, les valeurs de p_i doivent être corrigées en conséquence.¹⁾

Lorsque chaque constituant est introduit dans le mélange, toute augmentation de la température doit être prise en considération. Il faut, en conséquence, soit faire un calcul de correction approprié, soit attendre que l'ensemble du dispositif ait retrouvé sa température initiale ambiante avant de lire la pression et d'introduire le constituant suivant.

En général, il est préférable d'introduire d'abord le gaz dont le facteur $Z^{2)}$ s'écarte le plus de l'unité, à moins que ce ne soit le constituant principal du mélange. La raison en est que si ce gaz est introduit le dernier, il se trouve sous la forme la plus comprimée et introduit donc l'erreur la plus grande.

La diffusion mutuelle des constituants n'étant en général pas assez rapide pour homogénéiser le mélange au cours du remplissage, on observe un effet de piston sur un constituant lorsque le suivant est introduit. Quand, ultérieure-

ment, l'homogénéisation se fait, le mélange a en général un facteur Z plus faible, et comme la masse totale ne change pas, il y a en général augmentation de la pression. C'est ce que l'on constate expérimentalement, la variation pouvant être de quelques pour-cent. Il en résulte une erreur notable que l'on peut minimiser en ne complétant à la pression théorique finale qu'après avoir attendu, après une première charge à une pression volontairement inférieure, qu'il ne se produise plus de variation.

Le temps nécessaire à l'homogénéisation doit également être pris en considération; il est fonction des dimensions et de la géométrie du récipient, de la turbulence lors de l'injection et des coefficients de diffusion mutuelle des gaz. L'homogénéisation naturelle des mélanges de gaz peut demander un délai de quelques semaines; il est possible de l'accélérer, par agitation mécanique par exemple.

Les produits qui, normalement, sont liquides à la température ambiante, peuvent également être employés pour remplir les bouteilles puisqu'ils ont une certaine tension de vapeur en fonction de leur nature et de leur volatilité. La tension de vapeur de ces liquides doit cependant être supérieure à leur pression partielle dans le mélange gazeux à la plus basse température d'utilisation de l'échantillon. En d'autres termes, si la pression s'élève trop (ou si la température devient trop basse), il y aura condensation de la vapeur et la concentration du constituant dans le mélange ne sera pas constante.

Une règle courante consiste à adopter :

$p_i \leq 0,7 p_{Si}$
 p_i étant la pression partielle du constituant d'indice i et p_{Si} étant la pression de liquéfaction à la température minimale de conservation (voir le certificat de préparation du mélange décrit dans l'ISO 6141).

5 PRÉCISION

La précision des concentrations d'un mélange ainsi réalisé dépend de plusieurs facteurs et, en particulier, de la nature des gaz. Dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire en isothermie parfaite et pour des pressions qui, pour le gaz mis en jeu, correspondent à des facteurs Z sensiblement égaux à l'unité, la précision est sensiblement celle des mesures de pression :

$$\text{si } \frac{\Delta p_1}{p_1} = \frac{\Delta p_2}{p_2} < 10^{-2}$$

$$\text{on a } \frac{\Delta x_1}{x_1} < 2 \times 10^{-2}$$

C'est le cas des mélanges de gaz (dits « permanents ») azote, oxygène, hydrogène, hélium, argon, néon, tant que leurs pressions partielles n'excèdent pas une dizaine de bars.

Par contre pour un mélange $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, on peut avoir des écarts en valeur relative de 20 %. L'annexe C présente

1) Voir annexes A et B.

2) Voir A.4 et A.5.

quelques exemples de calcul qui illustrent les différents écarts que l'on peut trouver.

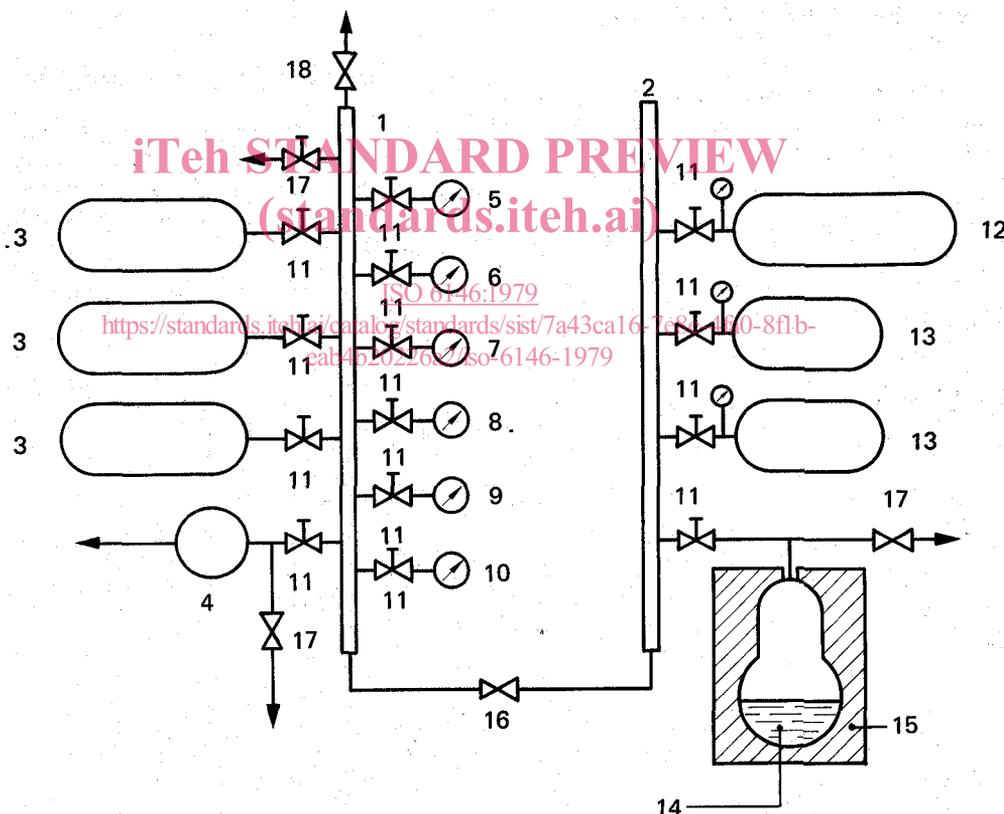
Il y a un certain nombre de restrictions qui doivent être connues avant d'employer cette méthode. Des écarts importants avec les concentrations prévues peuvent se produire si un ou plusieurs constituants se liquéfient ou si les données du facteur Z ne sont pas applicables dans les conditions de travail. Un écart aux valeurs attendues peut également se produire, si la chaleur dégagée par la compression est négligée ou s'il n'est pas possible de la dissiper entre l'addition des constituants successifs.

Des erreurs importantes sur la composition du mélange peuvent aussi intervenir si les mélanges réagissent. Certains mélanges peuvent en effet réagir, même à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} en pression, citons l'oxygène et l'hydrogène, le chlore et l'hydrogène, le monoxyde et le dioxyde d'azote et les hydrocarbures insaturés en présence de composés sulfurés. Il se produit également des erreurs

dues aux conséquences normales de la polymérisation de certains composés (0,5 % dans le cas du cyanure d'hydrogène par exemple) ou par des décompositions [pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$], à moins que des stabilisants convenables ne soient ajoutés.

6 PRÉCAUTIONS À PRENDRE

Le principal inconvénient des méthodes manométriques est le danger dû à la manipulation de dispositifs sous pression contenant des mélanges réactifs ou passant par une zone d'explosibilité au cours de la préparation du mélange. Par exemple, la compression d'oxygène pur en présence d'hydrocarbures est dangereuse dans la mesure où pendant le remplissage de la bouteille la composition du mélange évolue et peut traverser la zone d'explosibilité; certains gaz même purs, comme l'acétylène, explosent à la compression.



- 1 Rampe de dosage
- 2 Rampe de remplissage
- 3 Bouteille de gaz pour étalonnage
- 4 Pompe à vide
- 5 à 10 Manomètres
- 11 Robinets d'arrêt
- 12 Bouteille de gaz de complément
- 13 Bouteilles de constituants pour étalonnage
- 14 Bouteille de gaz liquéfié légèrement volatil
- 15 Dispositif de réfrigération éventuel
- 16 Robinet de sectionnement et de laminage
- 17 Soupapes de sécurité
- 18 Robinet de balayage et de détente

FIGURE 1 — Schéma d'un dispositif de remplissage manométrique

ANNEXE A

RAPPELS SUR LES PROPRIÉTÉS DES GAZ PARFAITS ET NON PARFAITS

A.1 DÉFINITION DU GAZ PARFAIT

Un gaz parfait ou idéal est un gaz non liquéfiable dont les molécules, de volume nul, n'exercent aucune interaction entre elles. Il obéit à la relation :

$$pV = nRT$$

où

- p est la pression du gaz, en pascals;
- V est le volume de n moles de gaz, en mètres cubes;
- T est la température du gaz, en kelvins;
- R est la constante molaire des gaz parfaits égale à 8,315 J/(mol·K).

Les principales causes de non-idéalité des gaz réels sont :

- l'encombrement stérique : les molécules ne sont pas des masses ponctuelles;
- les forces intermoléculaires (cause principale) : les molécules, même monoatomiques, exercent entre elles des forces d'attraction se traduisant par un volume molaire défini à température donnée;
- les forces électriques : pour les molécules polaires;
- les liaisons hydrogène;
- les effets quantiques.

A.2 ÉQUATIONS D'ÉTAT

Un grand nombre d'équations ont été proposées pour décrire le comportement des gaz réels. Elles sont, en général, d'autant plus compliquées qu'elles représentent mieux la réalité.

Leur classement s'effectue, de façon commode, suivant leur nombre de constantes. En voici quelques exemples :

- 2 constantes : Van der Waals, Berthelot, Dieterici, Redlich-Kwong,
- 4 constantes : McLeod,
- 5 constantes : Beattie-Bridgman,
- 8 constantes : Benedict-Webb-Rubbin ...

A.3 PRINCIPE DES ÉTATS CORRESPONDANTS

L'observation des diagrammes de phases de tous les gaz révèle une grande similitude dans la forme des isothermes. Des exemples de diagrammes de phases sont présentés aux figures 2 et 3 pour le dioxyde de carbone et l'éthylène respectivement.

Le principe des états correspondants repose sur cette similitude.

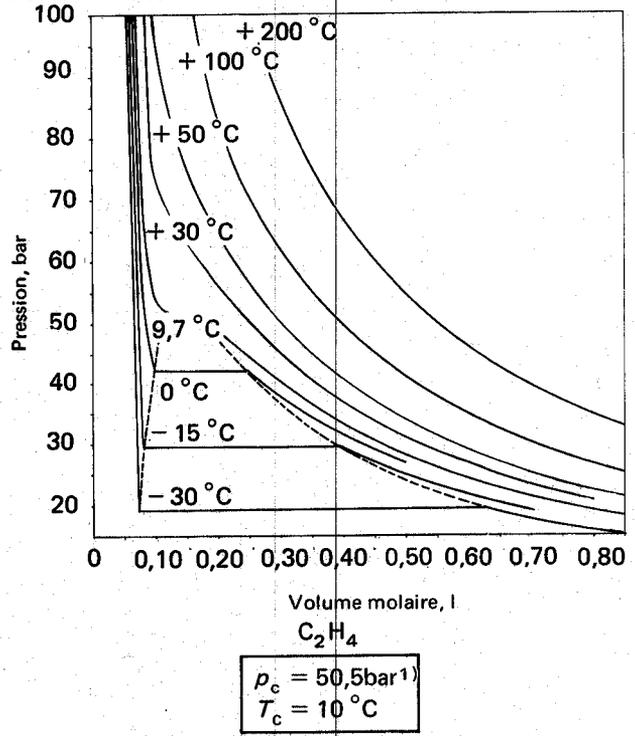
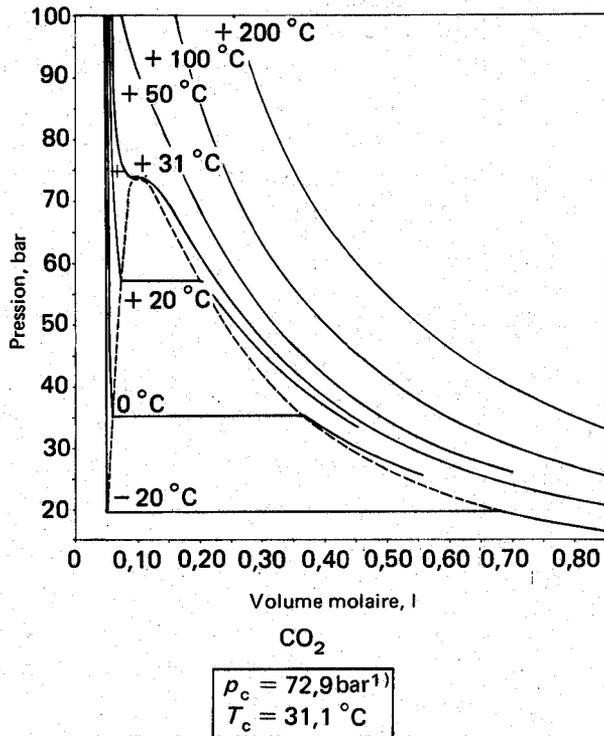


FIGURE 2 — Diagramme de phase du dioxyde de carbone

FIGURE 3 — Diagramme de phase de l'éthylène

1) 1 bar = 100 kPa

Il est bien évident que les isothermes 50 °C (par exemple) de ces deux gaz ne sont pas directement comparables. Pour effectuer cette comparaison, on se réfère aux coordonnées du point critique (p_c : pression critique, T_c : température critique) en utilisant les variables réduites (p_r : pression réduite, T_r : température réduite)

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et} \quad p_r = \frac{p}{p_c}$$

Deux gaz sont alors dans des états correspondants s'ils ont les mêmes température et pression réduites.

Exemple : Soit une mole de CO₂ (gaz A) prise dans les conditions

$$p = 90 \text{ bar}, \quad T = 40 \text{ °C}.$$

Cherchons les conditions de pression et de température d'une mole de C₂H₄ (gaz B) se trouvant dans un état correspondant :

$$\text{Gaz A : } T_r = \frac{273 + 40}{273 + 31,1} = 1,02$$

$$p_r = \frac{90}{72,9} = 1,23;$$

$$\text{Gaz B : } T = T_r T_c$$

$$= 1,02 \times (273 + 10) = 288,66 \text{ K} (= 15,6 \text{ °C})$$

$$p = p_r p_c$$

$$= 1,23 \times 50,5 = 62,12 \text{ bar}.$$

Les deux états :

$$\text{CO}_2 \left\{ \begin{array}{l} 90 \text{ bar} \\ 40 \text{ °C} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} 62,12 \text{ bar} \\ 15,6 \text{ °C} \end{array} \right.$$

sont donc correspondants, ils présentent le même écart par rapport à l'idéalité.

A.4 DÉFINITION DU FACTEUR Z

Le facteur Z (appelé aussi constante d'Amagat) se définit simplement par la relation :

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

Z, qui est égal à l'unité pour les gaz parfaits, rend compte de l'écart à l'état idéal. Il permet l'utilisation directe des lois de mélanges des gaz parfaits.

A.5 DÉTERMINATION DU FACTEUR Z DES GAZ PURS

A.5.1 Utilisation d'une équation d'état

Un grand nombre d'équations d'état (voir A.2) ont été exploitées pour le calcul des facteurs Z. La convergence, entre divers auteurs, est en général suffisante pour estimer l'erreur systématique commise inférieure à 10⁻² en valeur relative. Quelques courbes sont jointes à titre indicatif (voir annexe D).

A.5.2 Utilisation du principe des états correspondants

Le facteur Z est une fonction des paramètres réduits :

$$Z = f(T_r, p_r, Z_c)$$

(Z_c correspond à la valeur du facteur Z au point critique).

Lydersen, Greenkorn et Hougen ont développé une relation proposée par Meissner et Sefarian. Les valeurs de Z, pour des Z_c compris entre 0,23 et 0,29, sont données dans les «Tables de Lydersen» (voir annexe E). Cette gamme de valeurs de Z_c couvre la majorité des utilisations courantes.

A.6 LOIS DES MÉLANGES DES GAZ PARFAITS

Dans des conditions isothermes :

A.6.1 Loi de Dalton

La pression totale d'un mélange est égale à la somme des pressions partielles des composants du mélange dans un volume donné.

Si p_A, p_B, p_C sont les pressions partielles des composantes A, B, C, la pression totale p est :

$$p = p_A + p_B + p_C$$

A.6.2 Loi d'Amagat

Le volume total d'un mélange de gaz à pression donnée est égal à la somme des volumes partiels des composants du mélange.

Si V_A, V_B, V_C sont les volumes partiels des constituants A, B, C, le volume total V est alors :

$$V = V_A + V_B + V_C$$

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6146:1979

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a43ca16-7e8e-4fa0-8fb-cab4b20226a2/iso-6146-1979>

ANNEXE B

TRANSFORMATION D'UNE CONCENTRATION EXPRIMÉE EN RAPPORT DE PRESSION,
EN CONCENTRATION EXPRIMÉE EN RAPPORT DE MOLES

Cette transformation nécessite la transcription du comportement des gaz réels. Les équations à coefficient Z sont couramment utilisées pour leur simplicité. Deux choix préalables sont, cependant, indispensables :

- celui du facteur Z des gaz purs (voir A.5);
- celui de la règle de mélange la mieux adaptée au problème.

Trois méthodes sont disponibles pour ce second choix.

NOTE - Les différentes règles de mélange énoncées dans la présente annexe sont applicables aux gaz peu polaires. Dans le cas contraire, les erreurs commises sont beaucoup plus importantes et difficilement quantifiables.

B.1 MÉTHODE DE DALTON

Si p_A, p_B, p_C sont les pressions lues après introduction des constituants A, B, C, les pressions p_A^*, p_B^*, p_C^* exercées par ces mêmes gaz s'ils étaient parfaits, sont alors :

$$p_A^* = \frac{p_A}{Z_A} \quad (Z_A \text{ déterminé pour la pression } p_A)$$

puis en première approximation :

$$p_B^* = \frac{p_B - p_A}{Z_B} \quad (Z_B \text{ déterminé pour la pression } p_B - p_A)$$

$$p_C^* = \frac{p_C - p_B}{Z_C} \quad (Z_C \text{ déterminé pour la pression } p_C - p_B)$$

Les concentrations s'expriment en fractions molaires par la relation :

$$X_i = \frac{p_i^*}{\sum_{i=1}^n p_i^*}$$

Le facteur Z du mélange est égal à la moyenne pondérée des divers Z pris aux pressions partielles respectives :

$$Z(X_A + X_B + X_C) = X_A Z_A + X_B Z_B + X_C Z_C$$

Cette méthode est applicable, avec une bonne précision, aux mélanges préparés à faible pression ($p < 3$ bar). Aux fortes pressions, elle n'est utilisée que pour des composants dont les Z sont très différents.

B.2 MÉTHODE D'AMAGAT

En reprenant les notations de B.1, les pressions partielles corrigées des composants A, B, C, sont maintenant :

$$p_A^* = \frac{p_A}{Z_A}$$

(Z_A déterminé pour la pression $p_A + p_B + p_C$)

$$p_B^* = \frac{p_B - p_A}{Z_B}$$

(Z_B déterminé pour la pression $p_A + p_B + p_C$)

$$p_C^* = \frac{p_C - p_B}{Z_C}$$

(Z_C déterminé pour la pression $p_A + p_B + p_C$)

Les fractions molaires s'expriment également pour la relation :

$$X_i = \frac{p_i^*}{\sum_{i=1}^n p_i^*}$$

La correction d'Amagat s'applique avec une précision inférieure à 5% pour les mélanges à faible pression ($p < 5$ bar). Elle s'avère meilleure que la correction de Dalton, surtout pour des gaz dont les température et pression réduites sont élevées.

B.3 MÉTHODE DES CONSTANTES PSEUDO-CRITIQUES

Cette méthode est une application directe du principe des états correspondants. Le mélange gazeux est considéré comme un fluide pur dont les constantes «pseudo-critiques» sont obtenues par des règles de mélange.

La plus employée de ces règles est la méthode de Kay. Les constantes pseudo-critiques du mélange sont les moyennes pondérées des constantes critiques de chaque constituant.

$$T_{c_m} = \sum X_i T_{c_i}$$

$$p_{c_m} = \sum X_i p_{c_i}$$

$$Z_{c_m} = \sum X_i Z_{c_i}$$

(X_i est la fraction molaire, mais, en première approximation, on lui substitue les concentrations en pressions).

Le passage aux variables réduites :

$$T_{r_m} = \frac{T}{T_{c_m}} \quad \text{et} \quad p_{r_m} = \frac{p}{p_{c_m}}$$

et l'utilisation des tables de Lydersen (voir annexe E) permettent de déterminer le Z du mélange. Les fractions molaires se calculent ensuite par la relation :

$$X_i = \frac{p_i/Z_i}{p_m/Z_m}$$

où

p_i est la pression d'introduction du constituant i ;

p_m est la pression totale du mélange.

Les limitations de la méthode sont principalement liées à

l'utilisation de la règle de Kay. Une précision de 2 à 5 % peut être espérée dans le domaine suivant :

$$0,2 < \frac{T_{c_i}}{T_{c_j}} < 0,5 \quad \text{et} \quad p_{c_i} \approx p_{c_j}$$

où i et j représentent deux gaz quelconques.

En dehors de ces limites, l'erreur commise peut atteindre 10 %; les plus grandes erreurs se produisent pour des températures et pressions réduites de mélanges voisines de l'unité.

NOTE — Pour les gaz He, H₂ et Ne, les variables réduites s'obtiennent par les relations :

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} \quad , \quad p_r = \frac{p}{p_c + 8}$$

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 6146:1979](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a43ca16-7e8e-4fa0-8fb-eab4b20226a2/iso-6146-1979)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a43ca16-7e8e-4fa0-8fb-eab4b20226a2/iso-6146-1979>

ANNEXE C

EXEMPLES

C.1 MÉLANGE BINAIRE DIOXYDE DE CARBONE-HYDROGÈNE

Ce mélange à 20 °C est tel que :

$$p_1 = 20 \text{ bar}^1 \text{ après introduction du CO}_2$$

$$p_2 = 100 \text{ bar après introduction de H}_2$$

Données numériques :

$$Z_{\text{CO}_2} \text{ à } 20 \text{ bar} = 0,87$$

$$Z_{\text{H}_2} \text{ à } 80 \text{ bar} = 1,05$$

$$\text{CO}_2 \left\{ \begin{array}{l} T_c = 304,2 \text{ K} \\ p_c = 72,9 \text{ bar} \\ Z_c = 0,274 \end{array} \right.$$

$$\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} T_c = 33,3 \text{ K} \\ p_c = 12,8 \text{ bar} \\ Z_c = 0,304 \end{array} \right.$$

C.1.1 Transformation par la méthode de Dalton

$$p^*_{\text{H}_2} = \frac{80}{1,05} = 76,2 \text{ bar}$$

$$p^*_{\text{CO}_2} = \frac{20}{0,87} = 23,0 \text{ bar}$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{23}{76,2 + 23} = \underline{23,2 \%}$$

C.1.2 Transformation par la méthode des constantes pseudo-critiques

Calcul des paramètres critiques de mélange :

$$T_{c_m} = (0,2 \times 304,2) + (0,8 \times 33,3) = 87,48$$

$$p_{c_m} = (0,2 \times 72,9) + (0,8 \times 12,8) = 24,82$$

$$Z_{c_m} = (0,2 \times 0,274) + (0,8 \times 0,304) = 0,298$$

Calcul des variables réduites du mélange :

$$T_{r_m} = \frac{20 + 273}{87,48} = 3,35$$

$$p_{r_m} = \frac{100}{24,82} = 4,03$$

Pour ces valeurs les tables de Lydersen donnent $Z_m = 0,987$.
D'où :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{20 \times 0,987}{0,87 \times 100} = \underline{22,7 \%}$$

C.1.3 Transformation par la méthode d'Amagat

Non applicable puis le CO_2 est liquide à la pression de 100 bar.

NOTE — Cet exemple est en fait un cas très défavorable puisque les trois modes de calcul sont en dehors de leur domaine d'application (pression trop élevée pour la méthode de Dalton et $\frac{T_{c\text{H}_2\text{O}}}{T_{c\text{CO}_2}}$ trop faible pour la règle de Kay).

La méthode des constantes pseudo-critiques sera cependant retenue mais les concentrations molaires ne seront connues qu'avec une précision de 5 à 10 % en valeur relative.

C.2 MÉLANGE BINAIRE MÉTHANE-AZOTE

Ce mélange à 16 °C est tel que :

$$p_1 = 20 \text{ bar après introduction de CH}_4$$

$$p_2 = 50 \text{ bar après introduction de N}_2$$

Données numériques :

$$Z_{\text{CH}_4} \text{ à } 20 \text{ bar} = 0,963$$

$$Z_{\text{CH}_4} \text{ à } 50 \text{ bar} = 0,910$$

$$Z_{\text{N}_2} \text{ à } 20 \text{ bar} = 0,994$$

$$Z_{\text{N}_2} \text{ à } 50 \text{ bar} = 0,993$$

$$\text{CH}_4 \left\{ \begin{array}{l} T_c = 190,7 \text{ K} \\ p_c = 45,8 \text{ bar} \\ Z_c = 0,290 \end{array} \right.$$

$$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} T_c = 126,2 \text{ K} \\ p_c = 33,5 \text{ bar} \\ Z_c = 0,291 \end{array} \right.$$

C.2.1 Transformation par la méthode de Dalton

$$p^*_{\text{CH}_4} = \frac{20}{0,963} = 20,77 \text{ bar}$$

$$p^*_{\text{N}_2} = \frac{30}{0,994} = 30,18 \text{ bar}$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{20,77}{20,77 + 30,18} = \underline{40,77 \%}$$

1) 1 bar = 100 kPa

C.2.2 Transformation par la méthode d'Amagat

$$p^*_{\text{CH}_4} = \frac{20}{0,910} = 21,98 \text{ bar}$$

$$p^*_{\text{N}_2} = \frac{30}{0,993} = 30,21 \text{ bar}$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{21,98}{21,98 + 30,21} = \underline{42,12 \%}$$

C.2.3 Transformation par la méthode des constantes pseudo-critiques

Calcul des paramètres critiques de mélange par la règle de Kay :

$$T_{c_m} = (0,4 \times 190,7) + (0,6 \times 126,2) = 152 \text{ K}$$

$$p_{c_m} = (0,4 \times 45,8) + (0,6 \times 33,5) = 38,42 \text{ bar}$$

$$Z_{c_m} = (0,4 \times 0,290) + (0,6 \times 0,291) \approx 0,290$$

Calcul des paramètres réduits de mélange :

$$T_r = \frac{289}{152} = 1,90 \quad p_r = \frac{50}{38,42} = 1,30$$

Les tables de Lydersen donnent $Z_m = 0,973$.

D'où la concentration molaire du méthane

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{20 \times 0,973}{0,963 \times 50} = 40,42 \%$$

NOTE – La méthode des constantes pseudo-critiques est dans ce cas la plus précise puisque

$$\frac{T_{c_{\text{N}_2}}}{T_{c_{\text{CH}_4}}} = 0,66$$

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6146:1979

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7a43ca16-7e8e-4fa0-8fb-eab4b20226a2/iso-6146-1979>